



**Cláudia Sofia dos
Santos Bispo**

**Fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores
em processos oxidativos**



**Cláudia Sofia dos
Santos Bispo**

**Fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores
em processos oxidativos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Orgânica e Produtos Naturais realizada sob a orientação científica da Prof. Doutora Graça Maria da Silva Rodrigues de Oliveira Rocha, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Aos meus Pais

o júri
presidente

Doutor Artur Manuel Soares da Silva
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Graça Maria da Silva Rodrigues de Oliveira Rocha
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Susana Luísa Henriques Rebelo
Investigadora Auxiliar do Requite da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização desta Tese de Mestrado.

Agradeço em especial à Doutora Graça Rocha, minha orientadora, por toda a disponibilidade, compreensão, incentivo, apoio e conhecimentos que me transmitiu ao longo deste trabalho, bem como por todas as sugestões dadas para a escrita desta tese.

Ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro, por todas as facilidades concedidas para a realização do trabalho experimental. A todas as minhas colegas de laboratório.

À Cidália, Eliana, Joana e Sónia, pela amizade demonstrada e por toda a disponibilidade e apoio ao longo deste tempo.

Não podia deixar de agradecer às pessoas mais importantes da minha vida. Aos meus pais, irmão e namorado por todo o incentivo e apoio incondicional que me deram em todos os momentos.

palavras-chave

oxidação, catálise, peróxido de hidrogénio, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, aldeídos aromáticos, cetonas cíclicas

resumo

Esta dissertação descreve o trabalho desenvolvido sobre a síntese, caracterização e uso de fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores, em reacções de oxidação, usando o peróxido de hidrogénio como agente oxidante.

As potencialidades catalíticas de vários fosfatos e fosfonatos metálicos foram estudadas em transformações oxidativas, nomeadamente na oxidação de cetonas cíclicas e aldeídos aromáticos (Reacções de Baeyer-Villiger).

Os catalisadores sintetizados foram o fosfato de zircónio (IV) amorfo (α -ZrP), carboxietilfosfonato de zircónio (IV) (ZrCEP), carboxietilfosfonato de alumínio (III) (AlCEP), carboxietilfosfonato de crómio (III) (CrCEP), fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com sódio (ZrPNa^+), fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com potássio (ZrPK^+), fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com escândio (ZrPSc^{3+}), fenilfosfonato de zircónio (IV) (ZrPPh) e fosfato/fenilfosfonato de zircónio (IV) (ZrPPh/OH).

Os substratos orgânicos testados foram a ciclo-hexanona, ciclopentanona e carvona (cetonas cíclicas) e o *para*-metoxibenzaldeído, *meta*-metoxibenzaldeído e 2,4,6-trimetilbenzaldeído (aldeídos aromáticos).

O primeiro capítulo descreve os métodos gerais de preparação de fosfatos e fosfonatos metálicos, bem como as suas estruturas, propriedades e aplicações. A importância do peróxido de hidrogénio em reacções de oxidação em química orgânica é também discutida.

No segundo capítulo, estão descritos os métodos de preparação e caracterização dos catalisadores por espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e difracção de raios-X de pós, bem como outros métodos relevantes para a sua identificação estrutural.

Os capítulos três e quatro incluem uma breve introdução sobre a oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas e aldeídos aromáticos, respectivamente.

Nestes capítulos estão também apresentados e discutidos os resultados relativos às reacções de catálise oxidativa efectuadas. Estas reacções foram efectuadas em condições heterogéneas. Verificou-se que no caso da oxidação de ciclo-hexanona, ciclopentanona e carvona (cetonas cíclicas) os catalisadores mais eficientes são os que apresentam características mais básicas (ZrPNa^+ , ZrPK^+ e ZrPSc^{3+}), pois com estes os principais produtos não sofrem clivagem ácida posterior. Relativamente às reacções de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído e 2,4,6-trimetilbenzaldeído, verificou-se que os catalisadores mais adequados são os de carácter mais básico (ZrPNa^+ , ZrPK^+ e ZrPSc^{3+}), por favorecerem a formação dos fenóis correspondentes a partir dos ésteres intermediários. No caso de *meta*-metoxibenzaldeído formou-se o ácido carboxílico correspondente.

No quinto capítulo é descrita toda a metodologia experimental, incluindo as condições das reacções e a identificação de todos os produtos obtidos.

keywords

oxidation, catalysis, hydrogen peroxide, metallic phosphates, metallic phosphonates, aromatic aldehydes, cyclic ketones

abstract

This dissertation describes the synthesis, characterization and use of metallic phosphates and phosphonates as catalysts in oxidation reactions, using hydrogen peroxide as the oxidizing agent.

The catalytic activity of several metallic phosphates and phosphonates were studied in oxidative transformations, mainly in the oxidation of cyclic ketones and aromatic aldehydes (Baeyer-Villiger reactions).

The catalysts synthesized were the amorphous zirconium (IV) phosphate (α -ZrP), zirconium (IV) carboxyethylphosphonate (ZrCEP), aluminium (III) carboxyethylphosphonate (AlCEP), chromium (III) carboxyethylphosphonate (CrCEP), amorphous sodium exchanged zirconium (IV) phosphate (ZrPNa^+), amorphous potassium exchanged zirconium (IV) phosphate (ZrPK^+), amorphous scandium exchanged zirconium (IV) phosphate (ZrPSc^{3+}), zirconium (IV) phenylphosphonate (ZrPPh) and zirconium (IV) phenylphosphonate phosphate (ZrPPh/OH).

The organic substrates studied include the cyclohexanone, cyclopentanone and carvone (cyclic ketones) and the *para*-methoxybenzaldehyde, *meta*-methoxybenzaldehyde and 2,4,6-trimethylbenzaldehyde (aromatic aldehydes).

The first Chapter describes general methods of preparation of metallic phosphate and phosphonates, as well as their structures, properties and applications. The importance of the hydrogen peroxide in oxidation reactions in organic chemistry is also discussed.

In the second Chapter, methods of preparation and characterization of the catalysts by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray powder diffraction, as well as other relevant methods for their identification are described.

The third and fourth Chapters include a brief introduction of the Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones and aromatic aldehydes, respectively. In these Chapters, the results for the reactions of oxidative catalysis are presented and discussed. These reactions were performed in heterogeneous conditions. It was found that, in the case of the oxidation of cyclohexanone, cyclopentanone and carvone (cyclic ketones), the catalysts with more basic features were the most efficient (ZrPNa^+ , ZrPK^+ e ZrPSc^{3+}), because the cleavage of the key products is avoided. Relatively to the oxidation reactions of *para*-methoxybenzaldehyde and 2,4,6-trimethylbenzaldehyde, it was found that the catalysts with more basic features are the most appropriate (ZrPNa^+ , ZrPK^+ e ZrPSc^{3+}), because they favour the formation of the corresponding phenols from the intermediate esters. In the case of the *meta*-methoxybenzaldehyde the carboxylic acid correspondent was formed.

In the fifth Chapter all the experimental methodology is described, including the reaction conditions and the identification of all the achieved products.

Índice

Capítulo I – Introdução	1
1.1 Fosfatos e fosfonatos metálicos	3
1.1.1 Estrutura	3
1.1.2 Preparação	12
1.1.3 Propriedades	14
1.1.3.1 Condutividade protónica	14
1.1.3.2 Intercalação	16
1.1.3.3 Área de superfície e porosidade	20
1.1.3.4 Troca iónica	21
1.2 Aplicações	22
1.2.1 Catálise	22
1.2.2 Sensores químicos	27
1.2.3 Medicina	29
1.2.4 Intercalação com proteínas	30
1.2.5 Biotecnologia	31
1.3 Reacções de oxidação de hidrocarbonetos aromáticos pelo peróxido de hidrogénio catalisadas por fosfatos e fosfonatos metálicos	33
1.3.1 Peróxido de hidrogénio em reacções de oxidação	33
1.3.2 Oxidação de hidrocarbonetos aromáticos	35
1.3.3 Anisol e 2-metoxifenol como substractos	37
 Capítulo II – Síntese e caracterização de fosfatos e fosfonatos metálicos	 43
2.1 Síntese e caracterização de fosfatos e fosfonatos metálicos	45
2.1.1 Reagentes, solventes e equipamento	45
2.1.2 Síntese de ZrCEP, AlCEP e CrCEP	46
2.1.2.1 Síntese de ZrCEP	46
2.1.2.2 Síntese de AlCEP	47
2.1.2.3 Síntese de CrCEP	47
2.1.3 Caracterização estrutural de ZrCEP, AlCEP e CrCEP	47
2.1.3.1 Caracterização por espectroscopia de infravermelho	47

Índice

2.1.3.2	Análise termogravimétrica	51
2.1.3.3	Difracção de raios-X de pós	54
2.1.4	Síntese de ZrPNa^+ , ZrPK^+ , ZrPSc^{3+} , ZrPPh , ZrPPh/OH e $\alpha\text{-ZrP}$	57
2.1.4.1	Síntese de ZrPNa^+	57
2.1.4.2	Síntese de ZrPK^+	57
2.1.4.3	Síntese de ZrPSc^{3+}	57
2.1.4.4	Síntese de ZrPPh	58
2.1.4.5	Síntese de ZrPPh/OH	58
2.1.4.6	Síntese de $\alpha\text{-ZrP}$	59
Capítulo III – Oxidação de cetonas cíclicas através de reacções de Baeyer-Villiger usando o peróxido de hidrogénio como oxidante e fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores		61
3.1	Oxidação de Baeyer-Villiger	63
3.2	Ciclo-hexanona, ciclopentanona e carvona como substractos de oxidação	65
3.3	Apresentação e discussão de resultados	72
Capítulo IV – Oxidação de aldeídos aromáticos através de reacções de Baeyer-Villiger usando o peróxido de hidrogénio como oxidante e fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores		89
4.1	Aldeídos aromáticos como substractos de oxidação	91
4.2	Apresentação e discussão de resultados	94
Capítulo V – Parte experimental		113
5.1	Reacções de oxidação com H_2O_2 catalisadas por fosfatos e fosfonatos metálicos	115
5.1.1	Reagentes, solventes e equipamento	115
5.1.2	Programas de temperatura do cromatógrafo de gás	115
5.1.3	Reacções de oxidação de cetonas cíclicas pelo peróxido de hidrogénio catalisadas por fosfatos e fosfonatos metálicos	117

Índice

5.1.3.1 Oxidação de ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos	117
5.1.3.2 Oxidação de ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos	117
5.1.3.3 Oxidação de ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos	118
5.1.3.4 Oxidação de ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos	118
5.1.3.5 Oxidação de ciclo-hexanona com ácido meta-cloroperbenzóico (<i>m</i> -CPBA)	119
5.1.3.6 Oxidação de ϵ -caprolactona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente	120
5.1.3.7 Oxidação de ϵ -caprolactona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C usando o ácido acético como solvente	120
5.1.3.8 Reacção de ϵ -caprolactona com água em meio ácido, à temperatura ambiente	121
5.1.3.9 Oxidação de ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos	121
5.1.3.10 Oxidação de ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos	122
5.1.3.11 Oxidação da ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos	122

Índice

5.1.3.12 Oxidação de ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos	123
5.1.3.13 Oxidação de δ -valerolactona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C usando o acetonitrilo como solvente	123
5.1.3.14 Oxidação de δ -valerolactona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C usando o ácido acético como solvente	124
5.1.3.15 Reacção de δ -valerolactona com água em meio ácido, à temperatura ambiente	124
5.1.3.16 Oxidação de carvona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos	125
5.1.3.17 Oxidação de carvona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos	126
5.1.3.18 Oxidação de carvona com ácido <i>meta</i> -cloroperbenzóico (<i>m</i> -CPBA)	126
5.1.3.19 Epoxidação de carvona com H ₂ O ₂ em meio básico	127
5.1.4 Reacções de oxidação de aldeídos pelo peróxido de hidrogénio catalisadas por fosfatos e fosfonatos metálicos	128
5.1.4.1 Oxidação de <i>para</i> -metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos	128
5.1.4.2 Oxidação de <i>para</i> -metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos	128
5.1.4.3 Oxidação de <i>meta</i> -metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos	129

Índice

5.1.4.4 Oxidação de <i>meta</i> -metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos	130
5.1.4.5 Oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos	130
5.1.4.6 Oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos	131
Bibliografia	133

Abreviaturas

GC	Cromatografia Gasosa
h	Horas
min	Minutos
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogénio
t _r	Tempo de retenção
AcOH	Ácido acético glacial
CH ₃ CN	Acetonitrilo
ZrCEP	Carboxietilfosfonato de zircónio (IV)
CrCEP	Carboxietilfosfonato de crómio (III)
AlCEP	Carboxietilfosfonato de alumínio (III)
ZrPNa ⁺	Fosfato de zircónio amorfo (IV) de troca iónica com sódio
ZrPK ⁺	Fosfato de zircónio amorfo (IV) de troca iónica com potássio
ZrPSc ³⁺	Fosfato de zircónio amorfo (IV) de troca iónica com escândio
ZrPPh	Fenilfosfonato de zircónio (IV)
ZrPPh/OH	Fosfato/fenilfosfonato de zircónio (IV)
α-ZrP	Fosfato de zircónio amorfo (IV)
ppm	Partes por milhão
δ	Desvio químico
λ	Comprimento de onda

Capítulo I

Introdução

1.1 Fosfatos e fosfonatos metálicos

1.1.1 Estrutura

Os fosfatos metálicos apresentam estruturas em camadas, e os seus nomes são precedidos por uma letra do alfabeto grego, referente à estrutura das camadas [1]. O fosfato metálico mais estudado e melhor caracterizado é o de zircônio (IV). Assim, existe o fosfato de zircônio na forma α e também na forma γ , apresentando as fórmulas de estrutura, α -Zr(HPO₄)₂.H₂O e γ -Zr(PO₄)H₂PO₄.2H₂O, respectivamente. Na figura 1.1, é possível observar a estrutura destes dois compostos.

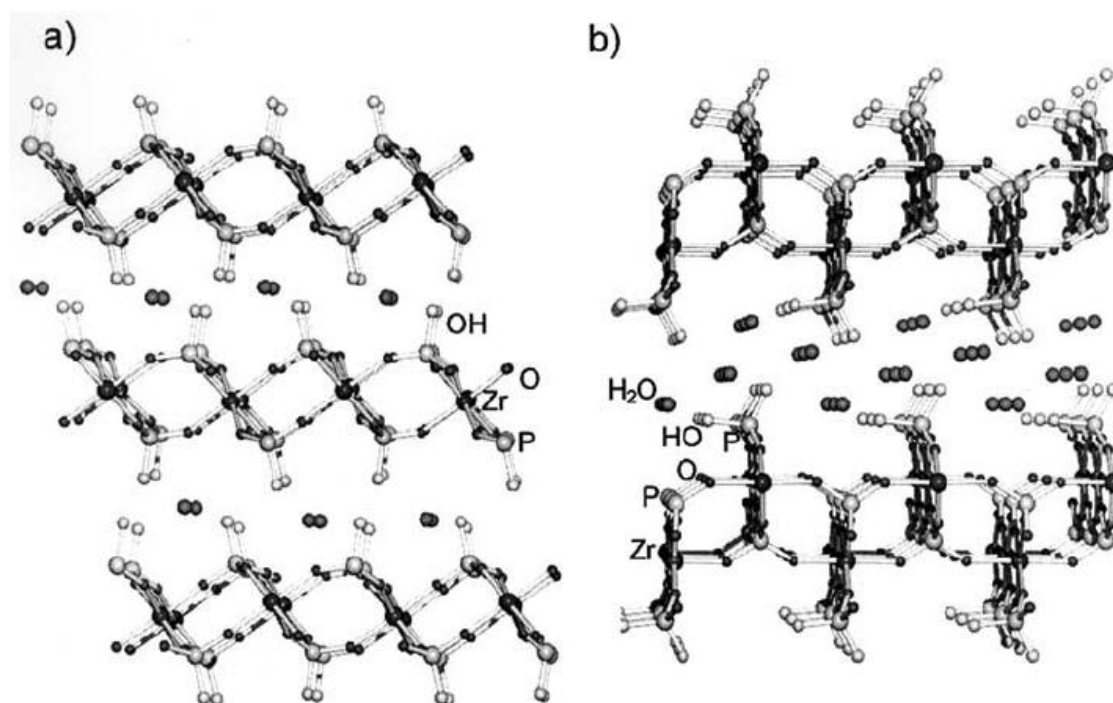


Figura 1.1 a) Representação de uma sequência de três camadas de α -Zr(HPO₄)₂.H₂O; b) Representação de uma sequência de duas camadas de γ -Zr(PO₄)H₂PO₄.2H₂O [1].

O α -Zr(HPO₄)₂.H₂O, figura 1.1 a), cristaliza num sistema monoclinico com $a = 9.060(2) \text{ \AA}$, $b = 5.297(1) \text{ \AA}$, $c = 15.14(3) \text{ \AA}$ e $\beta = 101.71(2)^\circ$, com grupo espacial $P2_1/n$. Cada camada pode ser descrita como a concatenação de octaedros ZrO₆ e tetraedros O₃POH. Note-se que cada tetraedro forma uma ponte com três octaedros diferentes, e estes, por sua vez, formam pontes com seis tetraedros diferentes. Cada camada é uma macromolécula planar possuindo grupos ácidos P-OH à superfície. A distância entre os

Capítulo I

grupos fosfato adjacentes é de 5.3 Å e a “área livre” à volta de cada grupo P-OH é de 24 Å². A distância entre as camadas é de 7.56 Å e o arranjo dos grupos fosfato pendentes cria cavidades com seis lados, em que cada uma delas contém uma molécula de água na região situada entre as camadas [1].

O fosfato de zircónio na forma γ , $\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, consiste em dois planos contendo átomos de zircónio ligados pelos grupos tetraédricos PO_4 e H_2PO_4 , tal como está representado na figura 1.1 b). O grupo PO_4 partilha os seus quatro átomos de oxigénio com os átomos de zircónio, enquanto que o grupo H_2PO_4 partilha dois dos átomos de oxigénio com dois átomos de zircónio diferentes e os dois grupos OH restantes ficam na região entre as camadas. A distância entre as camadas é de 12.2 Å, e a área livre em torno dos grupos $\text{P}(\text{OH})_2$ à superfície das camadas é de 35 Å².

Relativamente à aplicação catalítica destes compostos, observou-se que os compostos na forma γ possuem na camada superficial grupos $\text{P}(\text{OH})_2$ mais acídicos que os grupos POH dos fosfatos na forma α . No entanto, estes grupos di-hidrogenofosfato são mais facilmente removidos por ataque hidrolítico.

Os fosfonatos metálicos apresentam na sua estrutura um catião metálico e um anião fosfonato, $[\text{RPO}_3]^{2-}$, em que R representa um grupo orgânico (figura 1.2) [2].

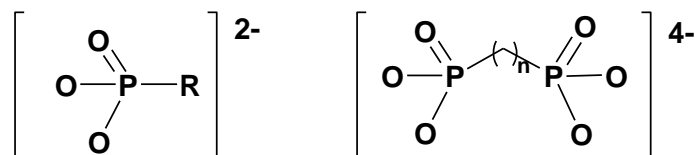


Figura 1.2 Representação de iões alquilfosfonato e difosfonato [2].

Estes compostos podem ser unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D) e podem apresentar diferentes tipos de estruturas. O comprimento da cadeia orgânica é um factor muito importante na determinação da estrutura destes compostos [3]. Quando se usa, por exemplo o carboximetilfosfonato como anião, ou seja, quando a cadeia orgânica é curta, existe tendência a formarem-se quelatos ou ligandos bidentados. Aumentando o comprimento da cadeia, usando por exemplo o carboxipropilfosfonato, há tendência para que o composto final tenha uma estrutura em colunas ligadas a cadeias adjacentes. Usando cadeias intermédias, como o

Capítulo I

carboxietilfosfonato, a ligação do catião metálico à cadeia pode-se dar de ambas as maneiras [3].

Muitos dos fosfonatos metálicos apresentam uma estrutura em camadas, em que o metal octaédrico estabelece uma ligação com o fosfonato tetraédrico para formar camadas bidimensionais que se encontram separadas pelas partes hidrofóbicas dos grupos orgânicos. O composto $\text{Mn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (figura 1.3) [4] apresenta uma estrutura bidimensional em camadas. Os grupos carboxílicos de uma camada interagem com os da camada adjacente apenas por fracas ligações por pontes de hidrogénio.

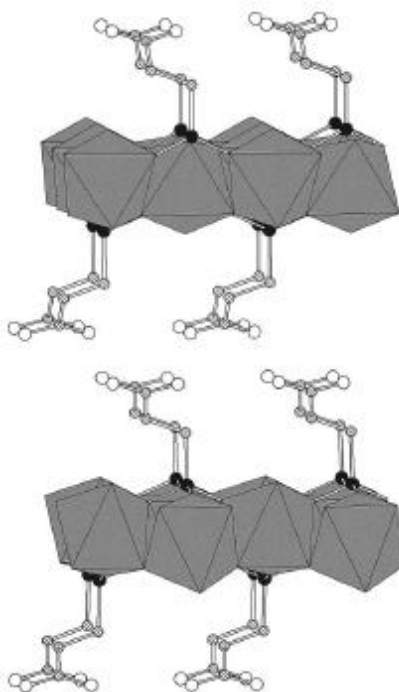


Figura 1.3 Estrutura em camadas do composto $\text{Mn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [4].

O carboxietilfosfonato de zircónio, $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ [5] é um sólido semicristalino e apresenta uma estrutura em camadas. Este composto está representado na figura 1.4, e é possível observar que é lamelar, ou seja, a interação estabelecida entre as camadas adjacentes dá-se por meio de ligações por pontes de hidrogénio entre os grupos orgânicos pendentes.

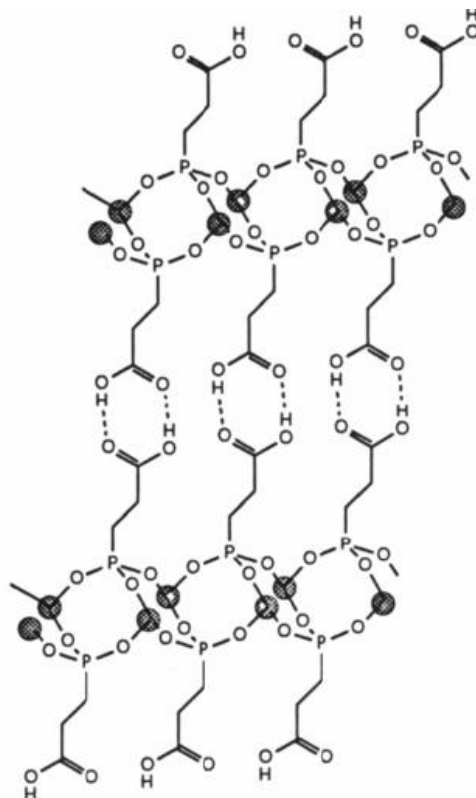


Figura 1.4 Representação do carboxietilfosfonato de zircónio (IV), $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, com estrutura em camadas [5].

O fenilfosfonato de zircónio (IV), $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$, representado na figura 1.5 [6], também apresenta uma estrutura em camadas. A estrutura deste composto é uma variante do α -ZrP, em que neste caso os grupos pendentes são os fenilo em vez de hidroxilo [7].

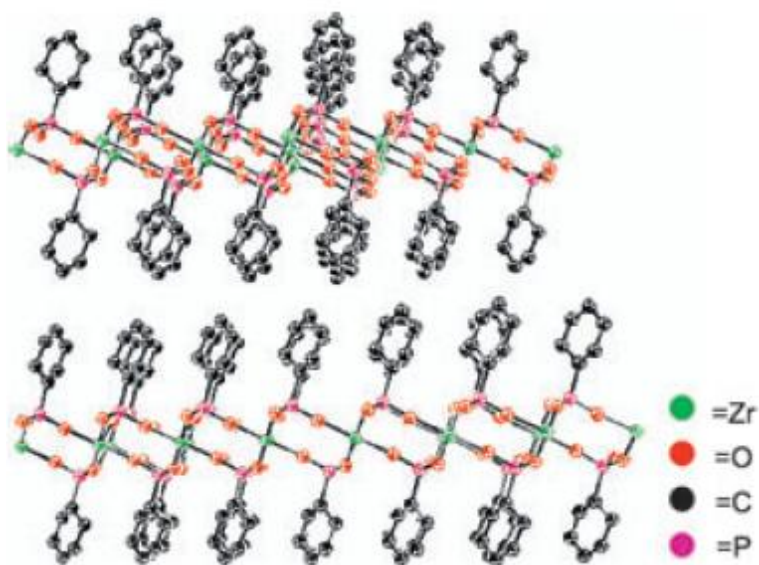


Figura 1.5 Representação do fenilfosfonato de zircónio, $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$, com estrutura em camadas [6].

O composto $[\text{NH}_4][\text{Fe}_2(\text{OH})\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}_2]$ [8] apresenta uma estrutura microporosa em camadas empilhadas. O ligando carboxietilfosfonato liga-se aos iões metálicos de duas camadas inorgânicas adjacentes através de ambos os terminais da cadeia orgânica, ao longo da direcção *a* da célula unitária. A estrutura deste composto pode ser visualizada nas figuras 1.6 e 1.7.

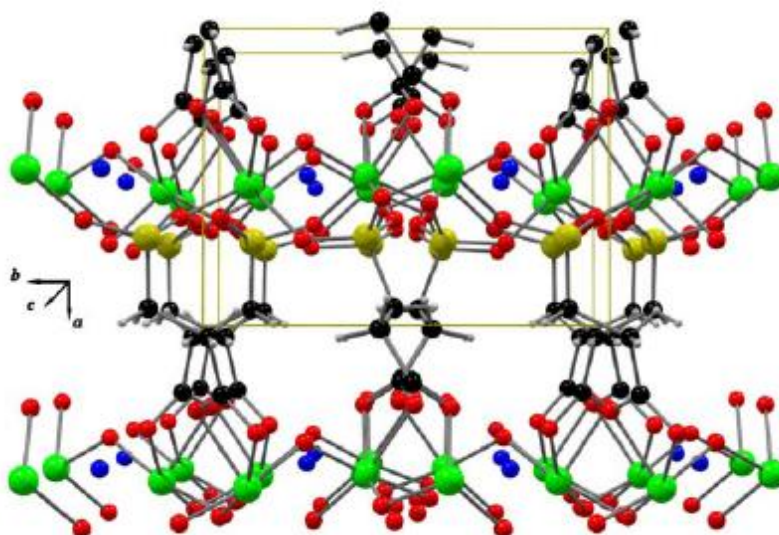


Figura 1.6 Representação do composto $[\text{NH}_4][\text{Fe}_2(\text{OH})\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}_2]$ visto ao longo do eixo *c* [8].

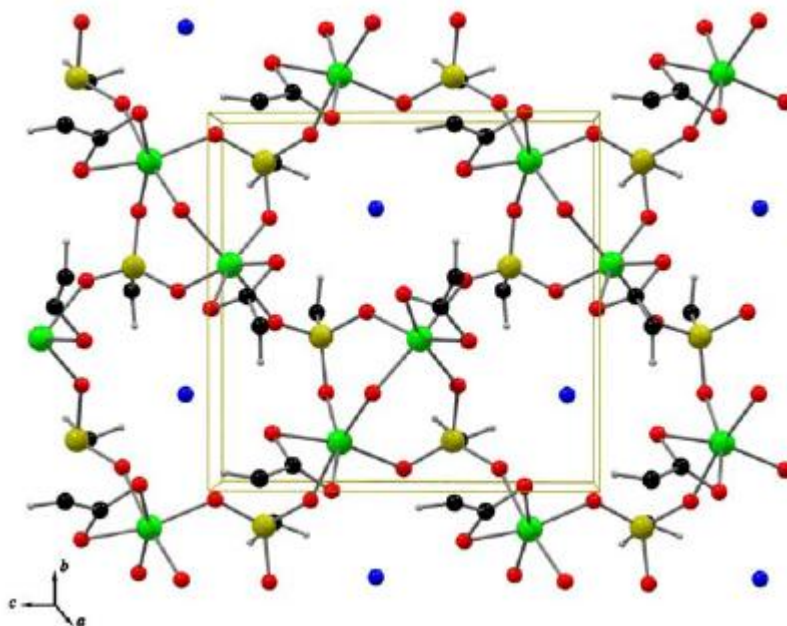


Figura 1.7 Representação do composto $[\text{NH}_4][\text{Fe}_2(\text{OH})\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}_2]$ visto ao longo do eixo a . Neste caso é possível visualizar a sua estrutura microporosa [8].

O carboxietilfosfonato de alumínio (III), $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [4], representado na figura 1.8, apresenta uma estrutura tridimensional, em colunas, e é um sólido cristalino. Este sólido apresenta os grupos fosfonato e carboxilato ligados em camadas inorgânicas [4]. Estas camadas contêm cadeias de alumínio octaédricas dispostas paralelamente em relação umas às outras. As camadas encontram-se ligadas umas às outras por meio de colunas formadas entre os grupos carboxilato das camadas adjacentes.

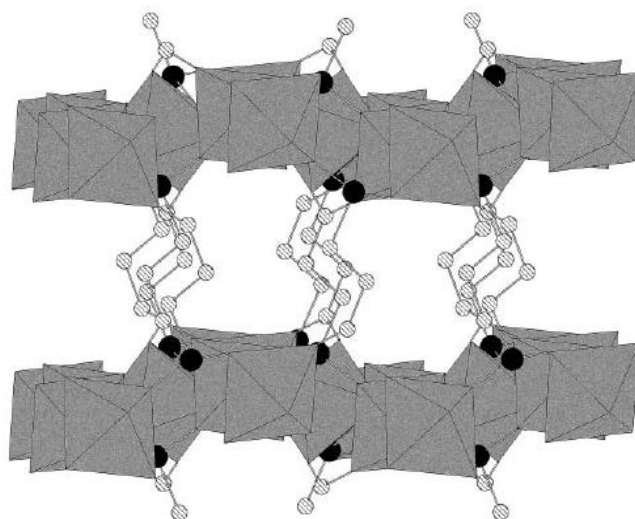


Figura 1.8 Representação da estrutura em colunas do composto $Al_3(OH)_3(O_3PCH_2CH_2CO_2)_2 \cdot 3H_2O$, com AlO_6 octaédricos [4].

Outra característica dos fosfonatos é a segregação de grupos hidrofóbicos a partir de grupos hidrofílicos [7]. Esta particularidade é a mais evidente na formação dos compostos que resultam das tentativas de distribuir estatisticamente os grupos fosfato e fenilfosfonato dentro da mesma camada. A reacção de ZrF_6^{2-} a 60-70 °C com uma mistura de H_3PO_4 (em excesso) e ácido fenilfosfónico, conduz a um composto com fórmula de estrutura $Zr(O_3PC_6H_5)(HPO_4)$, tal como está representado na figura 1.9 [7]. O espaço interlamelar depende do teor em água presente no composto, mas para a fórmula de estrutura igual a $Zr(O_3PC_6H_5)(HPO_4) \cdot 0,5H_2O$, por exemplo, é de 22.4-22.5 Å, correspondendo à soma dos espaçamentos basais de cada camada (isto é, a distância do plano médio de uma camada à camada adjacente).

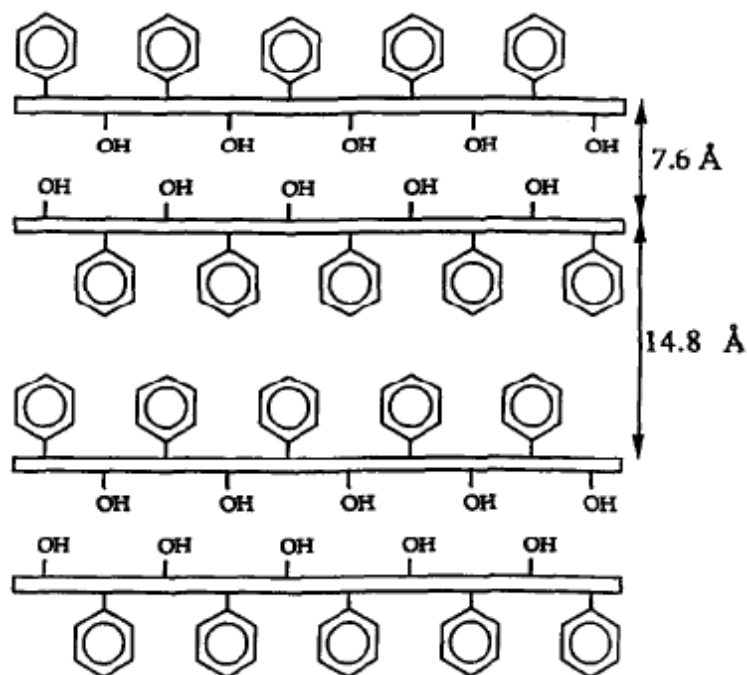


Figura 1.9 Representação do fosfato de zircônio misto $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{HPO}_4)$ [7].

Existem fosfonatos metálicos com estruturas abertas e que apresentam estruturas com anéis ou canais, como se pode observar nos exemplos seguintes.

O hidroximetilfosfonato de zinco, $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})$ possui canais unidimensionais definidos por anéis de 24 lados (figura 1.10) [2]. Os grupos hidroxilo encontram-se coordenados aos átomos de zinco adjacentes e os grupos metileno alinhados nos canais.

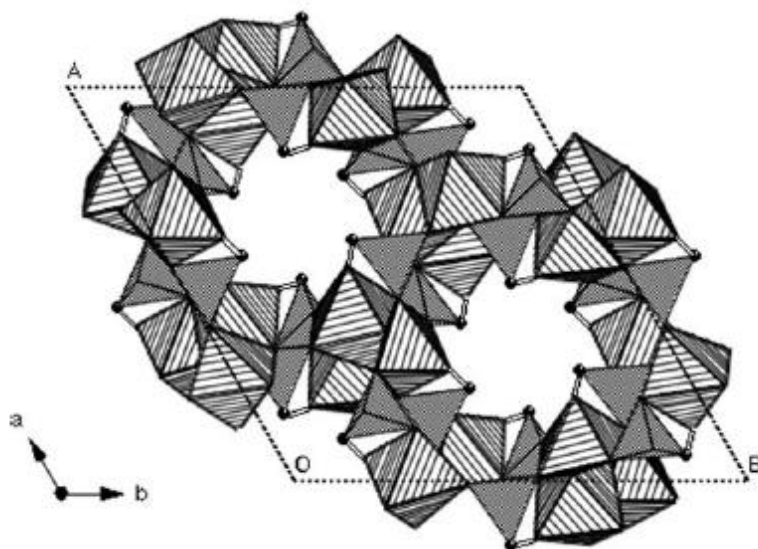


Figura 1.10 Representação de um anel do $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})$ [2].

Capítulo I

No composto $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2], os trímeros lineares que partilham os octaedros CoO_6 estão ligados por aniões fosfonato de modo a formarem cadeias unidimensionais. Cada grupo carboxietilo está coordenado a um íon cobalto pertencente a outra cadeia de modo a formar uma estrutura aberta. O composto $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (MIL-38) possui uma estrutura semelhante à anterior (figura 1.11).

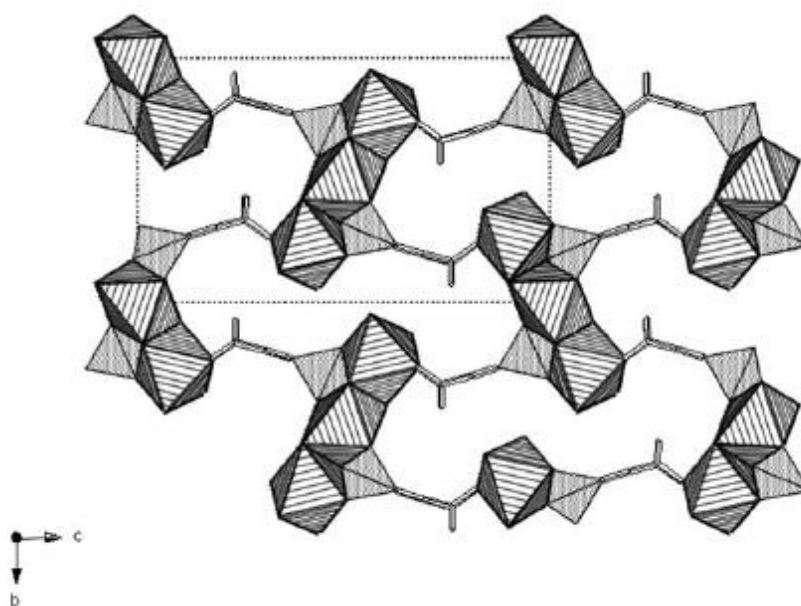


Figura 1.11 Estrutura tridimensional de $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ [2].

O composto $[\text{Zn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COO})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH})](\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)]$ (BTC, BTC = ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico) [2] também apresenta uma estrutura aberta com canais unidimensionais compostos por anéis de 48 lados, como se pode observar na figura 1.12.

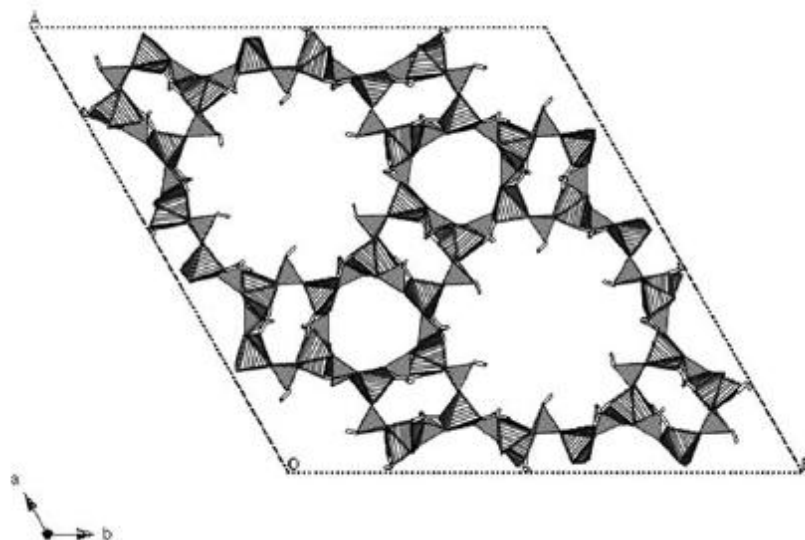


Figura 1.12 Anel de $[\text{Zn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COO})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH})](\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)$ [2].

1.1.2 Preparação

Os fosfatos metálicos podem ser amorfos ou cristalinos. Por exemplo, o fosfato de zircônio amorfo na forma α , conhecido por α -ZrP (α -Zr(HPO₄)₂·H₂O), é preparado através da reacção de uma solução aquosa do respectivo sal, cloreto de zirconilo octa-hidratado, com uma solução aquosa de ácido fosfórico (H₃PO₄) à temperatura ambiente [9,10].



Equação 1.1

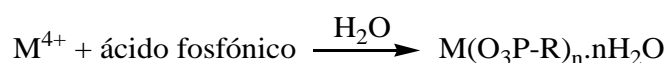
O fosfato de zircônio cristalino foi inicialmente obtido por refluxo do respectivo gel amorfo em H₃PO₄ [10]. Os compostos cristalinos eram normalmente obtidos por este método, durante refluxos muito prolongados (300 h) em H₃PO₄ concentrado (12 M). Alguns anos mais tarde, Alberti e Torracca propuseram um método alternativo, baseado na precipitação de α -ZrP a partir de soluções contendo fluorocomplexos de zircônio e ácido fosfórico [10]. O grau de cristalinidade pode ser controlado pela velocidade de remoção do agente complexante, na forma de HF (volátil). Podem ser obtidos melhores resultados se os fluorocomplexos de zircônio sofrerem decomposição térmica num recipiente fechado, aumentando ligeiramente a temperatura de 60 °C a 90 °C (menos de 1 °C por dia).

Capítulo I

Os procedimentos relativos à preparação de outros fosfatos metálicos tetravalentes em camadas, na forma α , constituem em grande parte apenas variantes aos métodos usados na preparação do α -ZrP [10].

O γ -ZrP é obtido a partir do refluxo de um sal de zircónio (em geral, cloreto de zirconilo) numa solução de HCl (3M) e NaH_2PO_4 . Os microcristais de γ -ZrP com um elevado grau de cristalinidade são obtidos por decomposição lenta de fluorocomplexos de Zr(IV), numa solução de di-hidrogenofosfato de amónio [10].

Tal como os fosfatos metálicos, os fosfonatos metálicos tetravalentes podem apresentar estruturas em camadas, na forma α ou γ , e podem ser cristalinos ou amorfos. Para sintetizar a forma amorfa procede-se à mistura de uma solução que contém o catião metálico respectivo com uma solução aquosa de um ácido fosfónico, e, desta reacção obtém-se um precipitado (gel amorfo). Para se obter a forma cristalina é necessário proceder a um refluxo da forma amorfa com um ácido fosfónico ou em ácido fluorídrico (HF) [11]. Resumindo, estes compostos são preparados por síntese hidrotérmica, de acordo com a equação 1.2 [11]:



Equação 1.2

em que M é o catião metálico e o ácido fosfónico pode ser, por exemplo, um ácido *bis*-fosfónico orgânico ($\text{HO}_3\text{P-R-PO}_3\text{H}$), *bis*-monofosfonato ($\text{HO}_3\text{P-O-R-O-PO}_3\text{H}$), organofosfato (ROPO_3H) ou ainda um ácido monofosfónico orgânico (RPO_3H) [11]. Este método pode ser aplicado a outros iões metálicos com outros estados de oxidação [12]. Os ácidos fosfónicos são caracterizados por possuírem uma ligação covalente estável carbono-fósforo. Os fosfonatos resultantes podem apresentar estruturas em camadas ou em colunas, como já foi referido anteriormente, e, as suas características dependem do ácido fosfónico usado na síntese.

1.1.3 Propriedades

1.1.3.1 Condutividade protónica

Alguns fosfatos metálicos tetravalentes possuem boas características para o transporte de protões devido à presença de grupos HPO_4^{2-} ou HPO_4^- [13].

No caso dos fosfonatos e organofosfonatos metálicos tetravalentes em camadas, nomeadamente os de zircónio, cujos grupos orgânicos possuam grupos funcionais com carácter extremamente ácido (por exemplo $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_3^+$, etc.), o transporte de protões ocorre na superfície ou na região entre as camadas destes compostos e a condutividade protónica é elevada [13].

Os carboxialquilfosfonatos de zircónio, $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{COOH})_2$ (com n a variar entre 1 e 5) foram os primeiros fosfonatos com estrutura α caracterizados por possuírem boas propriedades para transporte de protões [13]. Nestes compostos, que são termicamente estáveis a temperaturas superiores a 250°C , o átomo de fósforo encontra-se ligado a uma cadeia alquílica que possui um grupo carboxílico. Algumas considerações estruturais sugerem duas orientações diferentes para os grupos COOH , orientações estas que dependem de n ser par ou ímpar. Observou-se um forte efeito “par-ímpar” relativamente à dependência da condutividade relativamente ao número de átomos de carbono da cadeia alquílica: enquanto não se verificou um transporte de protões apreciável em compostos com n par, a condutividade dos compostos ímpares aumentou com n . Este facto é provavelmente causado por um aumento da mobilidade da cadeia, e, conseqüentemente, a transferência de protões entre os grupos carboxílicos adjacentes torna-se mais fácil.

Um aumento ainda mais significativo da condutividade protónica pode ser obtido por introdução de um grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ (por exemplo) na região situada entre as camadas. Na figura 1.13 estão representados fosfonatos que possuem grupos orgânicos com diferentes forças acídicas [13].

Capítulo I

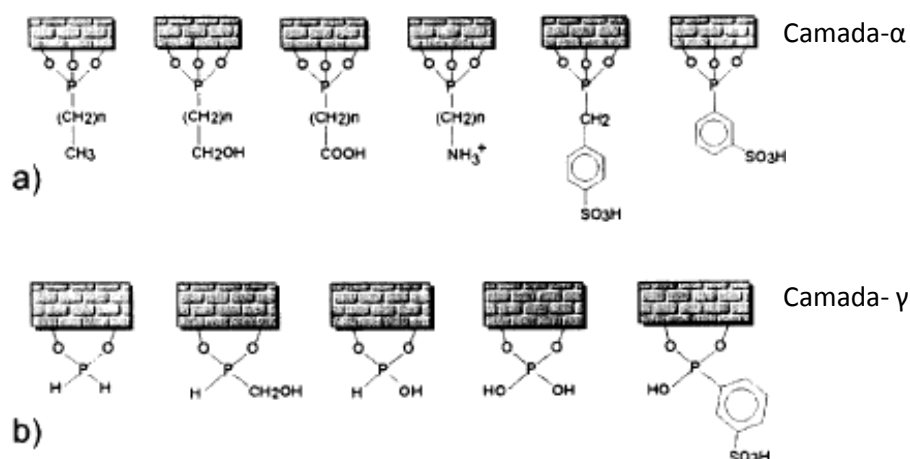


Figura 1.13 Representação esquemática de (a) derivados α dispostos por ordem crescente de acidez dos grupos orgânicos pendentes; (b) derivados γ dispostos por ordem crescente de acidez dos grupos orgânicos pendentes. Em ambos os derivados α e γ as condutividades protônicas variam de zero a 2×10^{-2} e 5×10^{-2} , respectivamente [13].

De acordo com as propriedades acima referidas, boa estabilidade térmica (180-200°C) e o facto da condutividade protónica poder ser aumentada quase continuamente até valores na ordem dos 0.05 S cm^{-1} pela escolha adequada do grupo funcional entre as camadas, os fosfonatos metálicos tetravalentes mostram-se bastante promissores para serem usados em aparelhos electroquímicos no estado sólido.

Na tabela 1.1 estão apresentadas as condutividades de alguns fosfonatos de zircónio na forma α em condições anidras [13].

Capítulo I

Tabela 1.1 Condutividade (σ) e energia de activação (E_a) de alguns fosfonatos de zircónio em condições anidras [13].

Composto	σ (Scm ⁻¹)	E_a (KJ mol ⁻¹)
α -Zr(O ₃ PCH ₂ COOH) ₂	2×10^9	77
α -Zr(O ₃ P(CH ₂) ₂ COOH) ₂	$< 10^{10}$	-
α -Zr(O ₃ P(CH ₂) ₃ COOH) ₂	1.6×10^8	104
α -Zr(O ₃ P(CH ₂) ₄ COOH) ₂	$< 10^{10}$	-
α -Zr(O ₃ P(CH ₂) ₅ COOH) ₂	1.4×10^{-7}	132
α -Zr(O ₃ P(CH ₂) ₂ NH ₂) ₂ .0.1HCl	2×10^{-6}	84

1.1.3.2 Intercalação

A intercalação de moléculas orgânicas em compostos inorgânicos em camadas tem sido alvo de vários estudos nos últimos anos. Neste tipo de reacção, as camadas inorgânicas do hospedeiro (host) separam-se entre si de modo a acomodarem as moléculas orgânicas do convidado (guest) [5]. Um material está completamente intercalado se se verificar uma intercalação regular entre as moléculas orgânicas e as camadas inorgânicas, como se pode observar na figura 1.14.

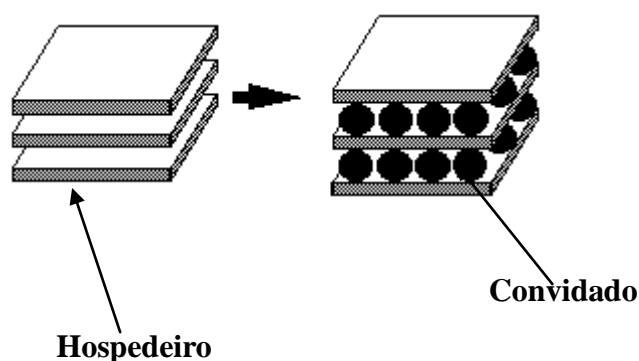


Figura 1.14 Reacção geral de intercalação, em que o hospedeiro é constituído por camadas inorgânicas e o convidado é um composto orgânico [5].

Nas reacções de intercalação existe alteração da natureza física e da reactividade química do hospedeiro. Assim, este tipo de reacções podem ser usadas para alterar as

Capítulo I

propriedades ópticas do hospedeiro e o acoplamento magnético entre as camadas, por exemplo, e os compostos de intercalação resultantes podem ter aplicações em troca iônica e catálise.

Os métodos usados para promover a intercalação de moléculas orgânicas do convidado com os hospedeiros inorgânicos são muito semelhantes aos usados para promover a intercalação de iões inorgânicos. As reacções ácido / base e as de troca iônica são as mais usadas para preparar compostos de intercalação com moléculas orgânicas.

Os fosfatos metálicos com estrutura em camadas, tal como o α -ZrP, podem proporcionar microambientes exclusivos para a construção de estruturas supramoleculares de complexos metálicos [14]. Contudo, no α -ZrP, o espaço entre as camadas (7.6 Å) faz com que haja alguma limitação relativamente à intercalação de alguns complexos metálicos nas suas camadas. De modo a superar essa dificuldade, recorre-se ao tratamento deste com *n*-butilamónio (BA). Assim, ocorre intercalação deste último nas camadas do α -ZrP, originando a formação do sal correspondente (ZrP.BA), com afastamento das camadas para 18.6 Å. A expansão do espaço entre as camadas no α -ZrP modificado (ZrP.BA) torna favorável a incorporação rápida de catiões, e o BA pode ser facilmente trocado por moléculas de “hóspede”, com tamanho e hidrofobicidade adequados.

O α -ZrP também pode intercalar *n*-alquilaminas e α,ω -alquildiaminas, tal como se pode visualizar na figura 1.15 [1].

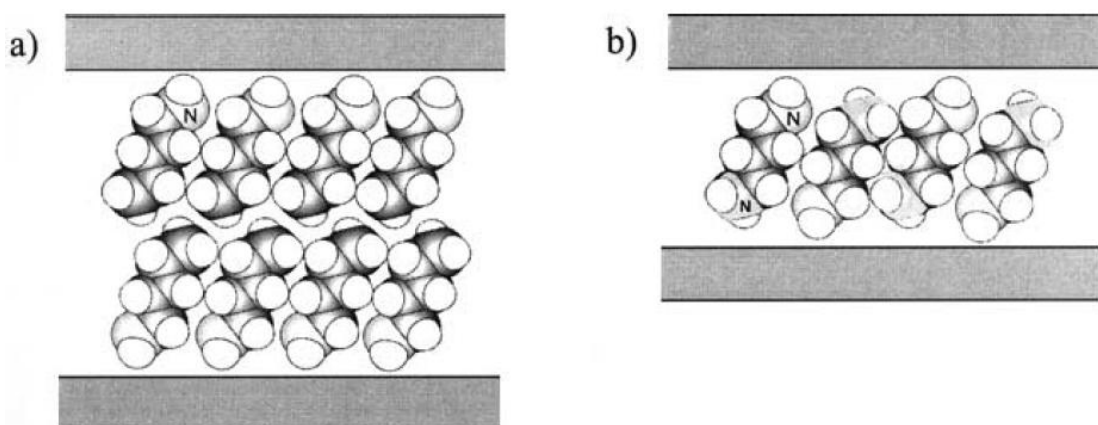


Figura 1.15 Representação esquemática de um arranjo de a) *n*-alquilaminas e b) α,ω -alquildiaminas intercaladas em α -Zr(HPO₄)₂·H₂O (α -ZrP) [1].

Capítulo I

Tal como o α -ZrP, o composto $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ intercala facilmente *n*-alquilaminas através de uma reacção ácido / base para se obter $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \text{RNH}_3^+)_2$. Esta reacção demonstra que um grupo orgânico com características ácidas pode promover a intercalação de moléculas orgânicas polares, resultando em compostos com estruturas e estabilidades térmicas e químicas semelhantes aos compostos de intercalação com α -ZrP [5].

O fenilfosfonato de zinco (figura 1.16) [7] forma igualmente compostos de intercalação na presença de aminas, e o composto resultante está representado na figura 1.17.

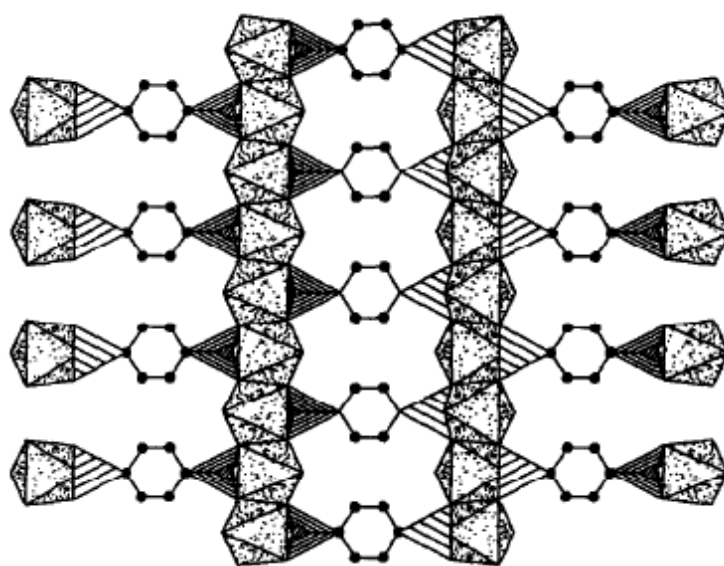


Figura 1.16 Representação poliédrica de $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PO}_3)$ [7].

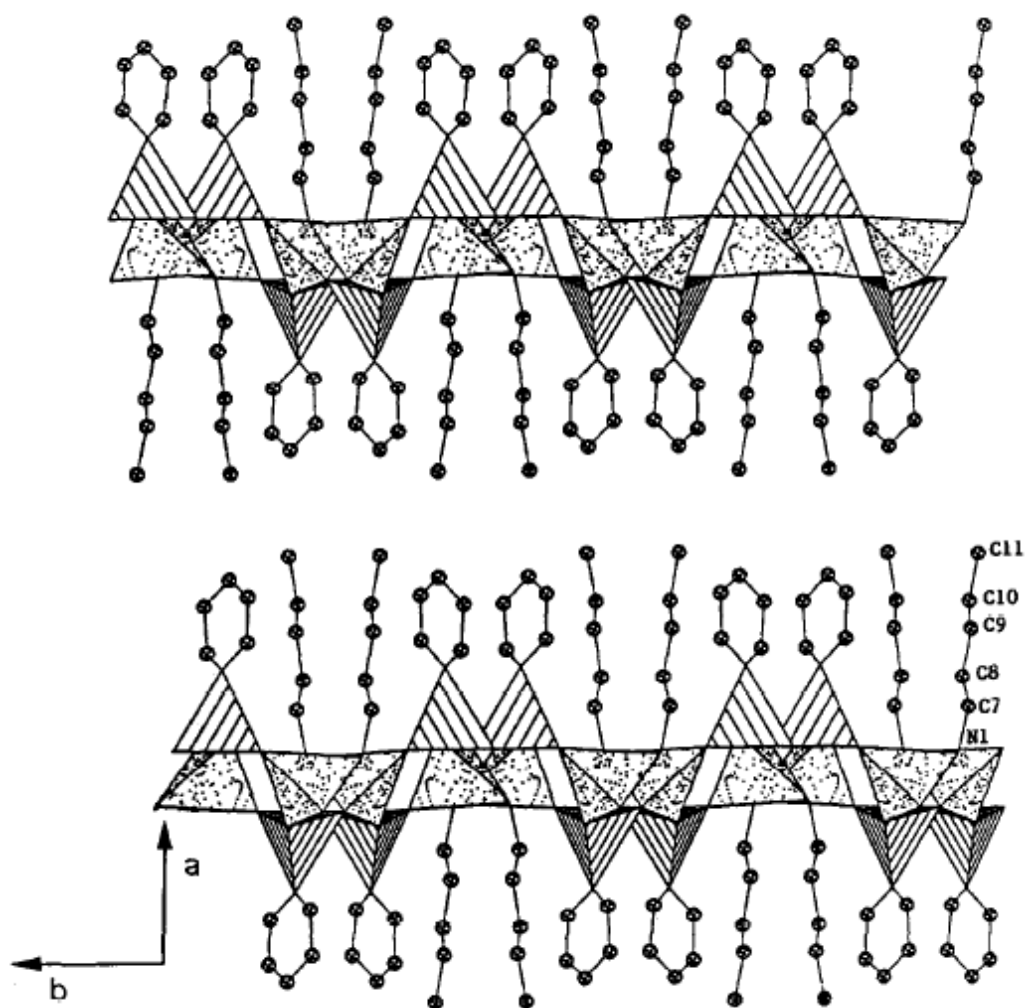
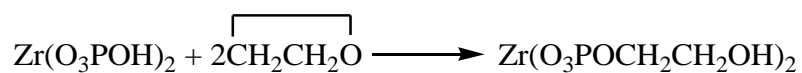


Figura 1.17 Representação poliédrica da pentilamina intercalada no fenilfosfonato de zinco [7].

As reacções redox são usadas para preparar compostos de intercalação inorgânicos, mas são muito pouco usadas com compostos orgânicos [5].

Na equação 1.3 [5] está representada a reacção de intercalação de óxido de etileno (convidado) pelo, $\text{Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2$ (α - ZrP) (hospedeiro).



Equação 1.3

Este tipo de reacção é possível apenas para compostos orgânicos e é um dos poucos exemplos em que a intercalação é promovida por uma reacção orgânica simples. Quanto maior for a diversidade dos grupos reactivos entre as camadas, maior é a

Capítulo I

possibilidade de se promoverem intercalações através de outros tipos de reacções. Como exemplo, podemos referir a síntese de $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2$ a partir de $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

Além dos fosfonatos de zircónio, também têm sido sintetizados fosfonatos em camadas com outros elementos do grupo 4 (Ti, Hf, Ce).

Recentemente foram sintetizados fosfonatos de vanádio (IV) em camadas, fosfonatos de metais divalentes (Mg, Mn, Zn, Ca, Cd) e fosfonatos de metais trivalentes (La, Sm, Ce, Fe) e a sua química de intercalação foi investigada. Frequentemente, a funcionalidade orgânica destes fosfonatos é limitada a grupos que são estáveis em meio ácido aquoso ou em meio ácido aquoso / alcoólico tais como são os grupos alquila, fenila, COOH , SO_3H , SH e OH [5].

1.1.3.3 Área de superfície e porosidade

Nos últimos anos, foi investigada a possibilidade de se prepararem novos sólidos porosos baseados em fosfatos e fosfonatos de zircónio [15].

Sabe-se que a porosidade de um sólido apresenta uma relação inversa relativamente à sua área superficial. Assim, quanto menor for o tamanho dos poros de um sólido, maior é a sua área superficial.

Inicialmente os investigadores pensaram que a dificuldade que tinham em criar porosidade entre camadas nos fosfonatos metálicos poderia ser resolvida simplesmente pela troca de um certo número de grupos divalentes $\text{O}_3\text{P} - \text{R} - \text{PO}_3$ por grupos monovalentes $\text{O}_3\text{P} - \text{R}$ ($\text{R} = -\text{H}$, $-\text{OH}$ ou $-\text{CH}_3$) [15]. Infelizmente, mais tarde chegaram à conclusão que a área de superfície dos compostos que possuíam um baixo grau de cristalinidade era devida à mesoporosidade intercrystalina. De maneira a criar microporosidade nas intercamadas foi adoptada uma nova estratégia em laboratório, baseada no uso de colunas com espaçamento maior que 0.24 nm^2 . Nesta situação, duas posições α adjacentes não podem ser ocupadas por colunas longas, e, desta forma é possível que seis grupos fosfita se situem à volta de cada coluna. Se o espaçamento criado por colunas longas for homogéneo, não é de esperar que se observe porosidade entre camadas. Contudo, se esse espaçamento não for uniforme, e, em particular, se o espaçamento central for tão pequeno como as partes terminais (isto é, colunas com

Capítulo I

grupos básicos), pode ser criada porosidade entre camadas. Usando o ácido 3,3',5,5' – tetrametilbifenildifosfónico, foi preparado um composto com colunas que exibe uma elevada percentagem de fosfito, e um bom grau de cristalinidade e porosidade entre camadas (área de superfície = $405 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de microporo = $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e tamanho de poro aproximadamente com 0.5 nm). A estrutura do composto preparado, de fórmula $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.2}(\text{O}_3\text{P} - \text{R} - \text{O}_3\text{P})_{0.4}$, em que R é o grupo 3,3',5,5' – tetrametilbifenilo, está representada na figura 1.18 [15].

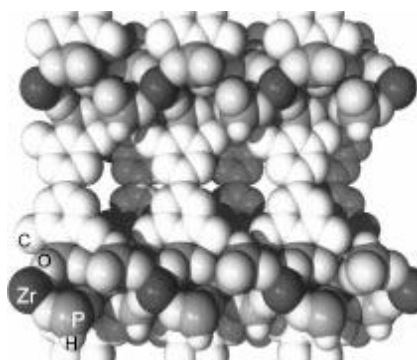


Figura 1.18 Modelo estrutural do composto microporoso de fórmula $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.2}(\text{O}_3\text{P} - \text{R} - \text{O}_3\text{P})_{0.4}$ (R = 3,3',5,5' – tetrametilbifenilo) [15].

1.1.3.4 Troca iónica

Os fosfatos e fosfonatos metálicos são compostos que têm a possibilidade de modificar os seus centros catalíticos activos por reacções de troca iónica.

Os fosfatos metálicos tetravalentes nas formas α e γ são bons “trocadores de iões” e exibem boa estabilidade química e térmica [10]. Por exemplo, o α -ZrP sofre reacções de troca iónica com iões amónio, originando o α -Zr(NH₄PO₄)₂.H₂O, que se encontra representado na figura 1.19 [16].

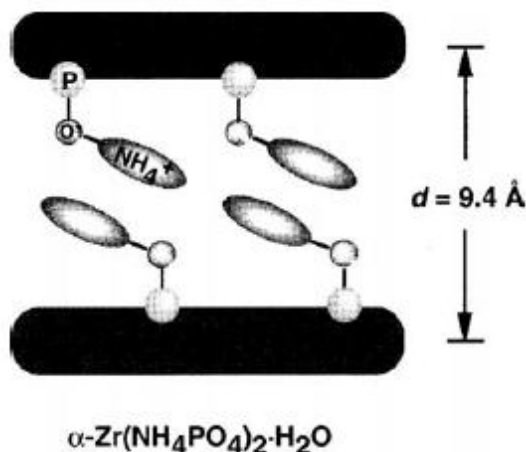


Figura 1.19 Modelo esquemático de α -ZrP intercalado com iões amónio [16].

De acordo com estudos desenvolvidos, a troca iónica nos compostos α ocorre por difusão de cations localizados nas zonas externas aos cristais em camadas [16].

A valores de pH ácido, apenas um número limitado de cations (como por exemplo Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ e Ca^{2+}) são capazes de efectuar trocas com os protões de α -ZrP a elevada velocidade [10]. Cations monovalentes ou divalentes de grandes dimensões, tais como os iões NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ e Ba^{2+} , iões divalentes fortemente hidratados e cations trivalentes, substituem os protões de α -ZrP a velocidades muito baixas, devido à energia de activação requerida para a expansão da região situada entre camadas.

Para que a troca com cations de grandes dimensões ou fortemente hidratados seja eficiente, foram usados precursores que promovem uma grande separação da região entre camadas, como por exemplo o $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)(\text{NaPO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [4] ($d = 11.8 \text{ \AA}$), ou compostos de intercalação com etanol e alquilaminas [10].

1.2 Aplicações

1.2.1 Catálise

Estima-se que, actualmente, a catálise heterogénea esteja envolvida em cerca de 90% dos processos químicos de fabrico, e, como tal, constitui um importante método usado na indústria química. Os processos catalíticos heterogéneos não só contribuem para a produção económica de inúmeros produtos domésticos, como também podem

Capítulo I

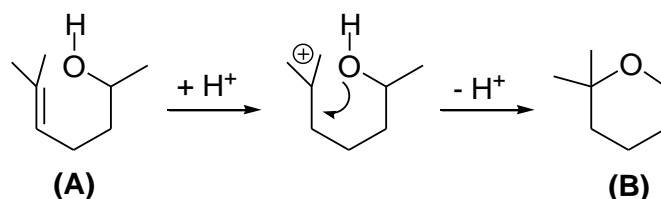
ser considerados “amigos” do ambiente. Por exemplo, a transformação catalítica heterogénea selectiva relativamente ao “tamanho” de compostos petroquímicos tem sido amplamente utilizada pela indústria petroquímica, de modo a melhorar a qualidade da gasolina, e, conseqüentemente, reduzir significativamente a poluição originada pelas combustões incompletas de combustíveis fósseis [17]. Assim, a catálise heterogénea apresenta várias vantagens em relação à catálise homogénea, tais como a facilidade de separação do catalisador dos reagentes e produtos, a estabilidade, recuperação e reutilização do catalisador, e também as vantagens para o meio ambiente e economia [18].

Nos últimos anos, os compostos híbridos orgânicos-inorgânicos atraíram a atenção dos investigadores envolvidos na catálise heterogénea devido às suas propriedades físico-químicas e à sua elevada versatilidade [1]. A maioria dos fosfatos e fosfonatos tetravalentes, nomeadamente os de zircónio, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-x}(\text{O}_3\text{PR})_x\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (R= grupo orgânico), respectivamente, são bastante insolúveis e apresentam elevada estabilidade química e térmica. Alguns destes compostos apresentam também uma elevada área superficial externa ou ainda uma pequena distribuição da microporosidade entre camadas ou da mesoporosidade intercrystalina, o que faz com que estes compostos sejam materiais apropriados para reacções de catálise ácida [10].

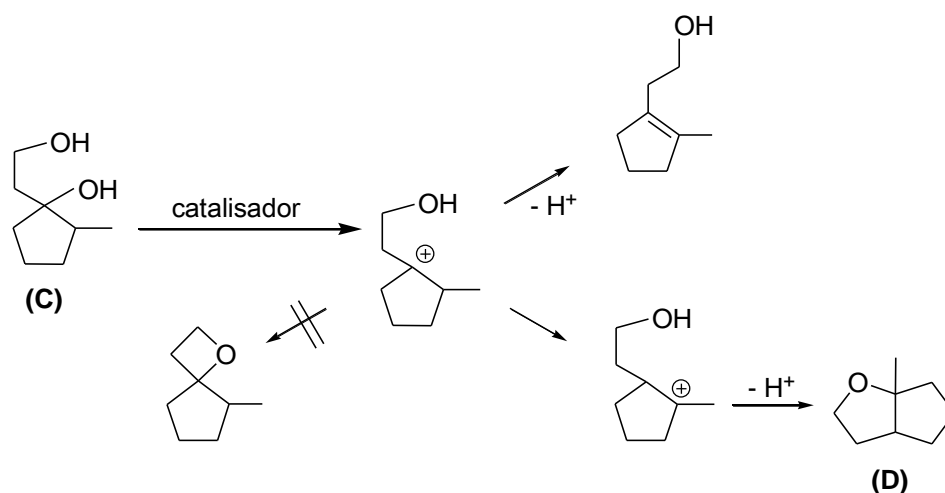
No caso do $\alpha\text{-ZrP}$, a condensação dos grupos ácidos P-OH da região situada entre as camadas a pirofosfato ocorre a cerca de 450 °C, enquanto que os grupos P-OH presentes na parte superficial dos cristais ocorre a cerca de 750-850 °C. Deste modo, pode-se afirmar que este composto é um catalisador ácido adequado para reacções que requerem temperaturas médias a altas, e , tem sido utilizado em reacções de desidratação, isomerização e hidrogenação [10].

A síntese de éteres cíclicos a partir de um álcool ou diol adequado, foi realizada de forma eficiente, usando o $\alpha\text{-ZrP}$ como catalisador. Por exemplo, quando 6-metil-5-hepteno-2-ol (**A**) e 1,3-dióis (**C**) foram tratados com fosfatos de zircónio na ausência de solvente e refluxo durante 15 minutos, foram obtidos éteres cíclicos (**B**) e éteres bicíclicos (**D**), respectivamente, tal como se pode observar nos esquemas 1.1 e 1.2 [1].

Capítulo I

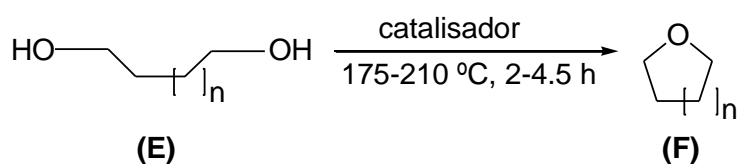


Esquema 1.1 Síntese de éteres cíclicos usando fosfatos de Zr(IV) como catalisadores [1].



Esquema 1.2 Síntese de éteres bicíclicos usando fosfatos de Zr(IV) como catalisadores [1].

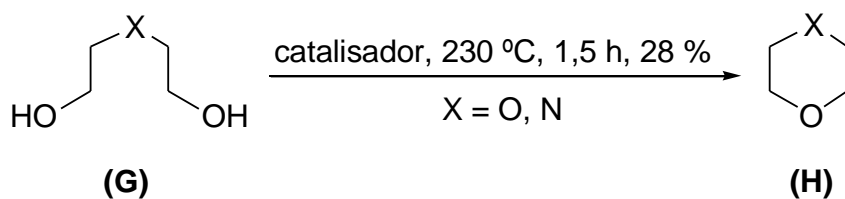
A desidratação intramolecular de 1,n dióis (E) nos correspondentes éteres cíclicos (F) é catalisada eficientemente pelo fosfato de zircônio amorfo, a 175-210 °C, tal como está representado no esquema 1.3 [1].



Esquema 1.3 Desidratação intramolecular de dióis a éteres cíclicos usando o fosfato de Zr(IV) amorfo como catalisador [1].

Também se encontra descrita na literatura a preparação de 1,4-dioxano a partir de polietileno glicol e de morfolina (H) a partir de 2-(2-hidroxietilamino)etanol (G), como se pode observar no esquema 1.4 [1].

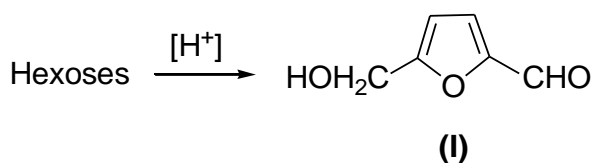
Capítulo I



Esquema 1.4 Preparação de morfolina a partir de 2-(2-hidroxiethylamino)etanol usando o fosfato de Zr(IV) amorfo como catalisador [1].

A actividade de fosfato de Zr(IV) amorfo é idêntica a outros fosfatos metálicos tetravalentes, e representa um método novo e selectivo para a conversão de 1,n dióis nos correspondentes éteres cíclicos [1].

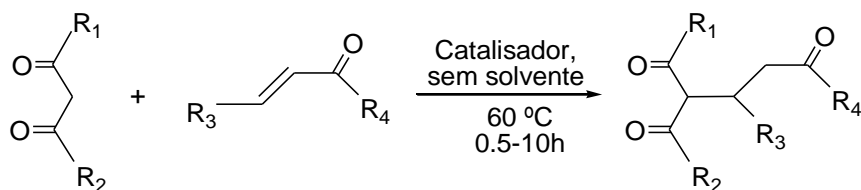
O fosfato de zircónio nas formas α e γ , é também usado para a transformação selectiva de hidratos de carbono, tais como a fructose e a inulina, em 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF) (**I**), um intermediário importante usado em química fina e na síntese de polímeros furânicos, tal como está representado no esquema 1.5 [1].



Esquema 1.5 Transformação de hidratos de carbono em 5-hidroximetil-2-furaldeído (I) usando fosfatos de zircónio como catalisadores [1].

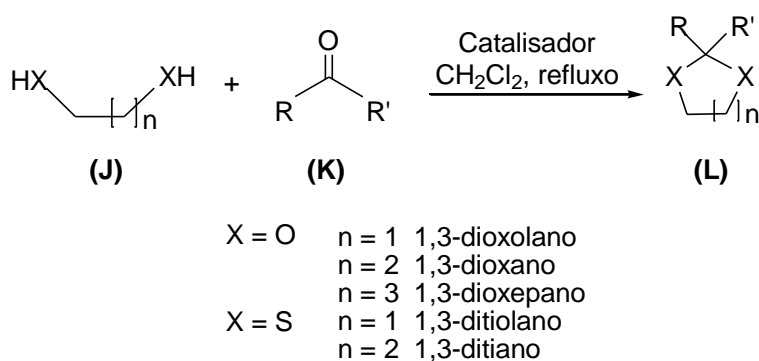
O α -ZrP reage com catiões de metais alcalinos, ocorrendo uma reacção de troca iónica entre o protão do grupo HPO_4^{2-} e esses mesmos catiões, com a formação dos correspondentes fosfatos de zircónio de troca iónica, que apresentam a seguinte fórmula, $\text{Zr}(\text{MPO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) [1,16]. Estes compostos são catalisadores de carácter básico, e, como tal, têm a capacidade de atrair protões, originando carbaniões que promovem o ataque a centros aceitadores de electrões, formando novas ligações carbono-carbono [1]. Foi observado que a velocidade de uma reacção de Michael, catalisada por microcristais de α -Zr(MPO_4)₂, aumentou com o aumento do raio iónico do catião M. Como exemplo, U. Constantino fez referência a uma reacção de Michael usando o fosfato de zircónio de troca iónica com potássio, como se pode verificar no esquema 1.6 [1].

Capítulo I



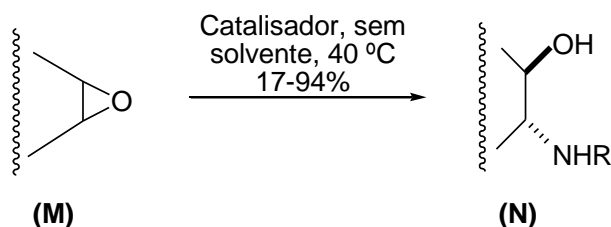
Esquema 1.6 Reacção de Michael usando o fosfato de zircónio de troca iónica com potássio como catalisador [1].

O exemplo de um fosfonato metálico usado como catalisador em reacções de síntese orgânica é o sulfofenilfosfonato de zircónio, $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_{1.2}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.8}$ [1]. Este catalisador é usado na preparação de acetais cíclicos (**L**) a partir de compostos de carbonilo (**K**) e dos dióis apropriados (**J**), como se pode ver no esquema 1.7 [1].



Esquema 1.7 Síntese de acetais cíclicos usando o $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_{1.2}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.8}$ como catalisador [1].

Este catalisador também tem sido usado em reacções de abertura de epóxidos (**M**) na presença de aminas aromáticas (esquema 1.8), originando β -aminoálcoois (**N**), que são componentes estruturais comuns em muitos produtos naturais com actividade farmacêutica e biológica [1].

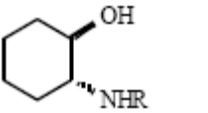
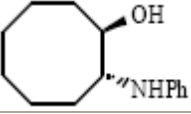
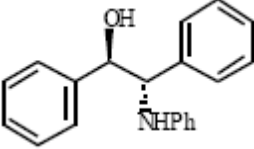
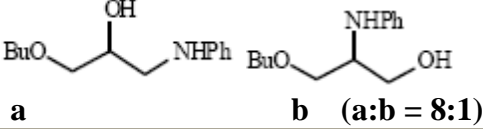
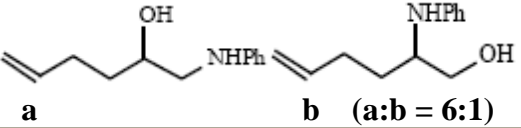
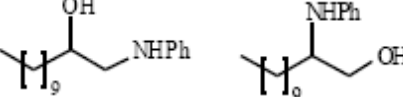
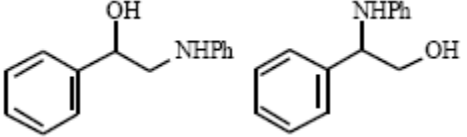


Esquema 1.8 Abertura de epóxidos usando o $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_{1.2}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.8}$ como catalisador [1].

Capítulo I

Estas reacções ocorrem com elevados rendimentos, como se pode observar na tabela 1.2 [1].

Tabela 1.2 Abertura de epóxidos na presença de aminas aromáticas, usando o $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_{1.2}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.8}$ como catalisador [1].

Reacção	Amino álcoois obtidos	Tempo(h)	Rendimento (%)
1	 R = fenil R = butil R = ciclo-hexil	20 24 24	92 36 17
2		24	74
3		48	73
4	 a b (a:b = 8:1)	19	94
5	 a b (a:b = 6:1)	24	81
6	 a b (a:b = 7:1)	21	72
7	 a b (a:b = 1:8)	24	83

1.2.2 Sensores químicos

Os fosfonatos metálicos tetravalentes (nomeadamente os de zircónio) exibem uma condutividade protónica que abrange um largo intervalo de valores (de 10^{-6} a 10^{-2} S cm⁻¹) [19]. Este factor, juntamente com a estabilidade química e térmica, contribuiu para a aplicação deste tipo de compostos na área dos sensores electroquímicos. Estes

Capítulo I

sensores têm sido usados para a detecção de H_2 , O_2 , CO , NO_2 e NO . Os componentes principais dos sensores baseados em fosfonatos são:

- ✚ um eléctrodo sensor catalítico, com a particularidade de possuir uma elevada selectividade relativamente às espécies que são analisadas;
- ✚ um filme fino de fosfato ou fosfonato de zircónio, em camadas, como condutor de protões no estado sólido;
- ✚ um eléctrodo de referência não catalítico, capaz de promover a troca de protões com os condutores de protões no estado sólido.

O uso de um condutor de protões sob a forma de um filme muito fino apresenta várias vantagens. Todavia, devido à elevada permeabilidade do gás a ser analisado através desses filmes, este atinge facilmente o eléctrodo de referência. Neste tipo de sensores é necessário o uso de eléctrodos de referência não catalíticos, constituídos por exemplo pelos hidretos de titânio e zircónio (TiH_x ou ZrH_x). Estes eléctrodos não são sensíveis (a temperaturas inferiores a $200^\circ C$) ao hidrogénio molecular, mas são capazes de efectuar a troca reversível de protões com o condutor protónico no estado sólido [19].

Os compostos híbridos orgânicos-inorgânicos também já foram usados em sensores químicos para detecção de compostos orgânicos voláteis (VOC's) [20]. Um dos compostos testados resultou da intercalação de polipirrol em MoO_3 , com a formação de $(PPy)_x MoO_3$ com estrutura em camadas. Este composto apresenta respostas distintas aos compostos orgânicos voláteis, de acordo com o aumento da respectiva sensibilidade eléctrica (figura 1.20) [20].

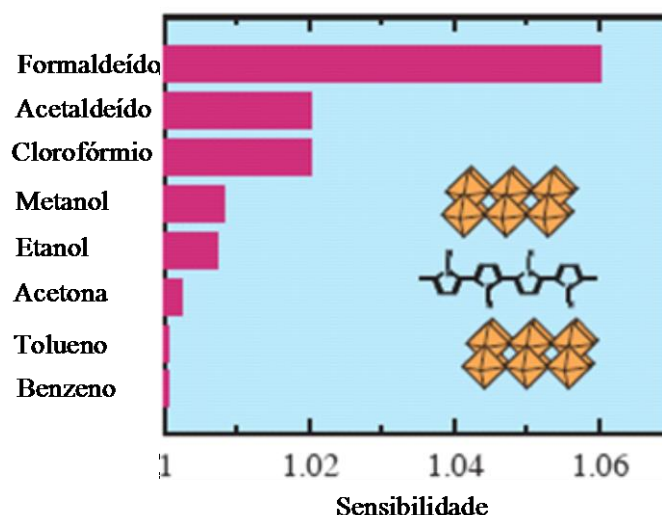


Figura 1.20 Resposta de $(PPy)_xMoO_3$ relativamente a diferentes VOC's [20].

Como se pode observar na figura acima representada, o composto $(PPy)_xMoO_3$ apresenta elevada sensibilidade para analitos polares como o formaldeído e o acetaldeído, enquanto que para o tolueno e o benzeno quase não apresenta resposta.

1.2.3 Medicina

Existem fosfonatos com vastas aplicações em medicina [21]. Os fosfonatos de nucleótidos são caracterizados por uma elevada estabilidade da ligação carbono-fósforo formada entre o nucleósido e o grupo fosfato. Estes compostos têm uma elevada actividade antiviral mas só a alguns foi atribuída actividade antitumoral.

Após a conversão intracelular dos fosfonatos de nucleótidos em mono- e difosfatos activos por quinases celulares, estes são incorporados no DNA (ácido desoxirribonucleico) durante a replicação, impedindo o alongamento da cadeia de DNA. Alguns nucleótidos acíclicos análogos são bastante promissores como agentes quimioterapêuticos para tratamento de alguns tipos de cancro inibindo o crescimento de tumores. Recentemente, foram referidos na literatura uma nova classe de fosfonatos tetra-hidrofuranos, entre os quais os análogos *cis* e *trans* da guanina (figura 1.21), que mostram elevada actividade HCMV (citomegalovírus humano) e citotoxicidade [21].

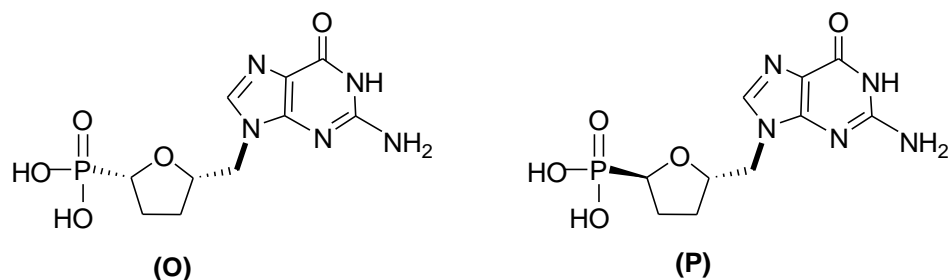


Figura 1.21 Fosfonatos tetra-hidrofuranos *cis* (O) e *trans* (P) análogos da guanina [21].

A estereoquímica do carbono que faz a ligação entre o tetra-hidrofurano e a guanina é fundamental na determinação da actividade biológica destes compostos, já que os diastereómeros correspondentes de (O) e (P) são inactivos [21].

1.2.4 Intercalação com proteínas

As enzimas são excelentes biocatalisadores com elevada especificidade, selectividade e eficiência mas, no entanto, o seu uso em reacções químicas é um pouco restricto devido à sua sensibilidade a alguns solventes orgânicos [22] e a certas temperaturas [23]. Estas limitações podem ser ultrapassadas imobilizando as enzimas e proteínas em sólidos, com a formação de materiais biocompósitos com um grande número de aplicações [23].

Quando as enzimas ou proteínas se ligam a sólidos, a sua actividade é reduzida devido ao facto da conformação da enzima ser modificada ou do sólido ao qual esta se liga poder bloquear o seu centro activo [23]. Assim, têm sido usadas várias metodologias com o objectivo de recuperar a actividade enzimática após a ligação ao sólido. Neste âmbito, o comportamento térmico de proteínas ligadas a fosfatos e fosfonatos de Zr(IV) tem sido alvo de investigação [22]. Estes compostos apresentam grande interesse pois as suas camadas têm a capacidade de se expandirem para acomodar proteínas de qualquer forma e dimensão. O grau de recuperação da actividade da proteína depende do tipo de grupos à superfície e da sua orientação neste tipo de sólidos. Na figura 1.22 é possível observar a orientação de diferentes grupos em três compostos distintos [22].

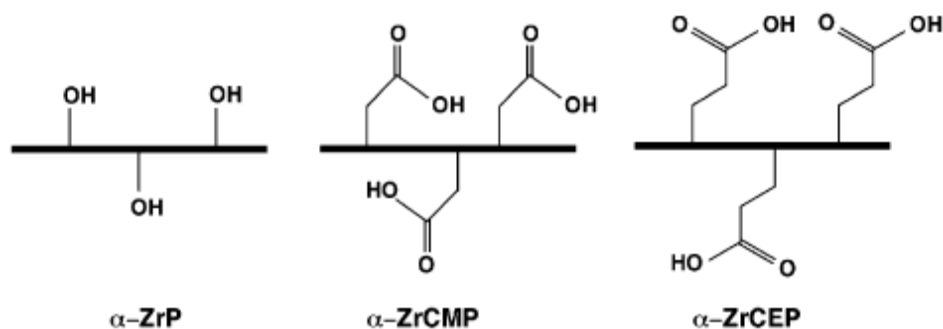


Figura 1.22 Representação esquemática dos grupos existentes na superfície do α -ZrP, α -ZrCMP e α -ZrCEP, com orientação perpendicular ao plano do íon metálico (α -ZrP = α -Zr(HPO₄)₂, α -ZrCMP = α -Zr(PO₃CH₂COOH)₂ e α -ZrCEP = α -Zr(PO₃CH₂CH₂COOH)₂) [22].

Estes compostos também foram usados em reacções de intercalação com a meta-hemoglobina (Hb) a 60°C. Ordenando estes compostos por ordem decrescente de recuperação da actividade da meta-hemoglobina temos, α -Zr(PO₃CH₂CH₂COOH)₂ > α -Zr(PO₃CH₂COOH)₂ > α -Zr(HPO₄)₂ [22].

De acordo com estes estudos, os investigadores verificaram que o tempo de meia-vida da Hb intercalada nas camadas do α -ZrP aumentou de 127 horas (sem ureia) para um tempo superior a 235 horas (2M de ureia) [24]. A actividade da peroxidase da Hb intercalada no α -ZrP também foi melhorada pela adição de ureia, e os rendimentos dos produtos obtidos aumentaram de 44% (sem ureia) para 79% (2M de ureia). Estas melhorias não se limitam à Hb, pois foram obtidos resultados semelhantes com a Mb (mioglobina). Estes recentes resultados abrem novas possibilidades para o controlo das propriedades de proteínas imobilizadas.

Recentemente, a meta-hemoglobina (Hb) intercalada foi usada para imobilizar a dupla hélice de DNA nas camadas do α -ZrP [24].

1.2.5 Biotecnologia

Os fosfatos e fosfonatos metálicos também apresentam aplicações na área da biotecnologia.

Recentemente, um grupo de investigadores evidenciou um método fundamentalmente diferente para a ligação covalente de DNA a superfícies com o finalidade de serem utilizadas em distintas aplicações. Este método difere dos

Capítulo I

convencionais, que utilizam, normalmente, a adsorção electrostática. Esta nova abordagem usa monocamadas mistas orgânicas/inorgânicas para derivatizar o vidro, criando uma superfície reactiva na qual os iões metálicos estão disponíveis para a ligação covalente com oligonucleótidos que possuam um grupo fosfato terminal, como se pode observar na figura 1.23 [6].

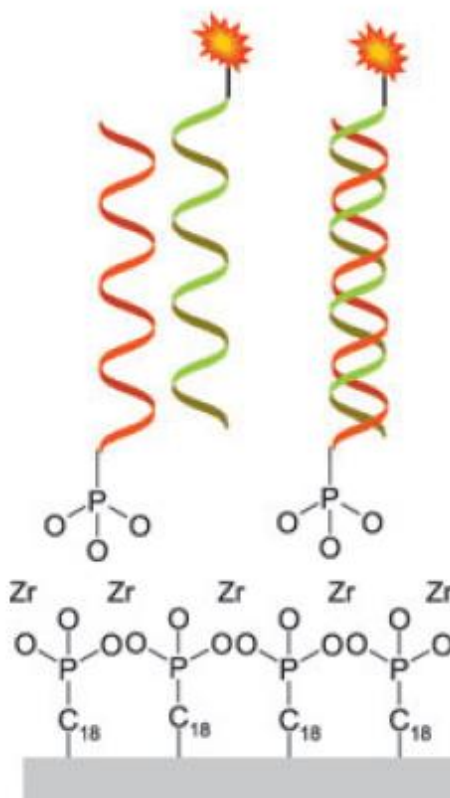


Figura 1.23 Superfícies orgânicas-inorgânicas para ligação de DNA. O terminal fosfato de DNA encontra-se ligado especificamente através de ligações covalentes a uma superfície modificada com ácido fosfónico ligado ao Zr(IV) [6].

Esta ligação é altamente específica e efectuada entre o grupo fosfato terminal das moléculas de DNA e os iões inorgânicos que se encontram à superfície do vidro. Este processo de ligação de DNA é simples e realizado numa única etapa [6].

Para que uma superfície modificada seja útil como substracto para o DNA, deverá possuir um grupo terminal compatível com um grupo terminal presente nas moléculas de DNA, deverá utilizar uma química que possa ser facilmente aplicada à superfície do vidro, e deverá apresentar um baixo ruído durante a detecção. Verificou-

se que os filmes finos de organofosfatos e organofosfonatos metálicos estão incluídos nos sistemas inorgânicos que preenchem estes requisitos.

As superfícies de fosfonato de zircónio modificadas podem ser preparadas por diferentes métodos, mas muitas vezes envolvem a ligação de iões Zr^{4+} a grupos fosforilados depositados à superfície de sílica ou ouro, como está representado na figura 1.24 [6].

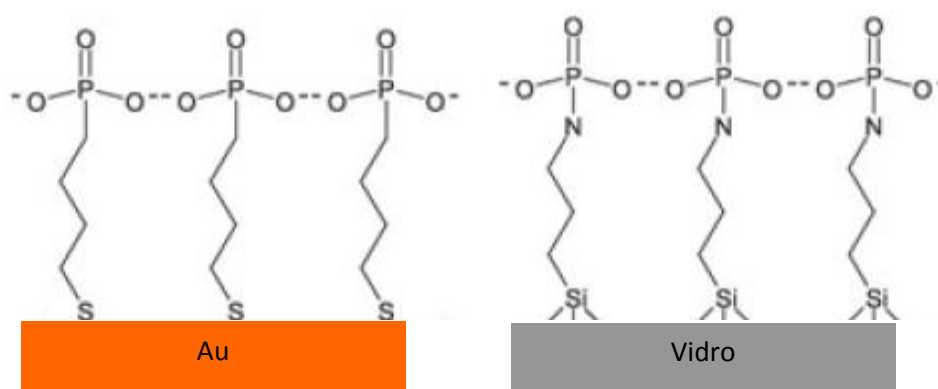


Figura 1.24 Exemplos de filmes de fosfonato adsorvidos covalentemente [6].

Os filmes finos de fosfonatos orgânicos/inorgânicos metálicos além de representarem uma nova alternativa para a ligação com o DNA, também podem ser compatíveis com outros sistemas biológicos, como por exemplo, ácidos nucleicos proteicos ou carboidratos. Do mesmo modo, as propriedades da superfície inorgânica podem ser modificadas, de modo a poderem ir ao encontro de aplicações específicas [6].

1.3 Reacções de oxidação de hidrocarbonetos aromáticos com peróxido de hidrogénio catalisadas por fosfatos e fosfonatos metálicos

1.3.1 Peróxido de hidrogénio em reacções de oxidação

O peróxido de hidrogénio (H_2O_2) é um dos oxidantes mais versáteis, com poder de oxidação superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio [25]. Através de reacções de catálise, o H_2O_2 pode ser convertido em radicais hidroxilo ($\bullet OH$), com reactividade inferior apenas ao flúor, tal como se pode observar na tabela 1.3 [25].

Capítulo I

Tabela 1.3 Potenciais padrão (em volt) de H₂O₂ e de alguns agentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial padrão, V
Flúor	3.0
Radical hidroxilo	2.8
Ozono	2.1
Peróxido de hidrogénio	1.8
Permanganato de potássio	1.7
Dióxido de cloro	1.5
Cloro	1.4

Apesar do poder de reacção, o peróxido de hidrogénio é um metabolito natural presente em muitos organismos, o qual, quando decomposto origina oxigénio molecular e água. É formado pela acção da luz solar na água (reacção fotoquímica) na presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido). É o oxidante mais eficiente na conversão de SO₂ em SO₄²⁻, um dos principais compostos responsáveis pela emissão de chuvas ácidas [25].

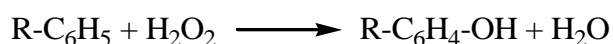
A primeira comercialização de H₂O₂ data de 1800 e a sua produção a nível mundial tem aumentado de ano para ano. O peróxido de hidrogénio é importante nas áreas relacionadas com alimentos, medicamentos, monitorização de processos, entre outras. Está presente em inúmeras reacções biológicas como principal produto de várias enzimas do tipo oxidase, e é um parâmetro importante na quantificação destes bio-processos. O conhecimento das propriedades do peróxido de hidrogénio é de grande importância para a manipulação segura deste reagente. É transparente, possui aparência de água e tem um odor característico. Não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é, geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v). Por exemplo, uma solução a 35% (m/v) apresenta 35% de H₂O₂ e 65% de H₂O em massa. O conteúdo activo de oxigénio nesta solução é igual a 16,5% (m/v). À temperatura ambiente, o peróxido de hidrogénio é estável, se devidamente armazenado [25].

Capítulo I

Sempre que necessário a concentração de H_2O_2 pode ser determinada por métodos volumétricos, espectrofotometria, cromatografia, fluorometria, quimioluminescência e por métodos electroquímicos [25].

1.3.2 Oxidação de hidrocarbonetos aromáticos

A hidroxilação de compostos aromáticos para a produção de fenóis é uma reacção muito importante a nível industrial que encontra aplicações em vários sectores, desde plásticos até produtos agroquímicos e farmacêuticos e é acompanhada na prática industrial em processos que envolvem vários “passos” [26]. Por esta principal razão, a conversão catalítica directa de compostos aromáticos noutros produtos, com o uso de dadores monooxigénio como o peróxido de hidrogénio (equação 1.3) [26], tem sido submetida a inúmeras investigações tanto a nível industrial como académico.



Equação 1.3

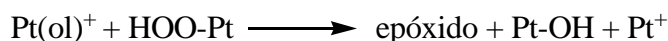
O interesse prático do uso de peróxido de hidrogénio é realçado principalmente pela natureza inócua do seu subproduto, água, o qual é importante no contexto de considerações ambientais, e no elevado conteúdo em “oxigénio activo” deste, comparado com outros oxidantes de baixo custo tais como *t-BuOOH*, NaClO , KHSO_5 , etc., minimizando a quantidade de subprodutos formados [26].

A hidroxilação directa de compostos aromáticos com H_2O_2 tem sido acompanhada por um aumento do carácter electrofílico do oxidante através do uso de ácidos de Lewis, como por exemplo, AlCl_3 e $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ou pela realização da reacção em meio superácido. Este tipo de sistemas não são catalíticos e requerem, frequentemente, uma grande quantidade de agente activante. Além disso, de modo a serem eficazes, a quantidade de água presente deve ser minimizada. Foram obtidos bons resultados usando H_2O_2 em concentrações superiores a 90%. Contudo, condições experimentais deste tipo dificilmente são obtidas, e, por vezes surgem, por exemplo, problemas de detonação quando se usa peróxido de hidrogénio em concentrações superiores a 86%.

Capítulo I

A hidroxilação de compostos aromáticos tem sido bem sucedida na indústria, com o uso de catalisadores pertencentes a uma interessante classe de materiais inorgânicos, os silicatos de titânio, e H_2O_2 como oxidante [26]. Esta reacção permite a conversão de fenol, numa mistura de catecol e hidroquinona numa proporção de 1:1, com elevada eficiência. Infelizmente, o mecanismo de acção deste tipo de catalisadores é pouco claro. Outra classe de oxidantes selectivos usados na hidroxilação de compostos aromáticos são os “peroxo-complexos” de vanádio (V), os quais são facilmente formados a partir de H_2O_2 . Com este tipo de reagentes ocorre a oxidação, em pequena extensão, da parte terminal da cadeia se os compostos aromáticos usados forem alquilbenzenos. Estudos mecanísticos sugerem o envolvimento homolítico dos peroxo-complexos, e posterior ataque do radical (formado no processo homolítico) ao anel aromático, embora tenha surgido uma certa controvérsia relativamente à natureza dos intermediários reactivos.

Recentemente, foi referido o uso de uma classe de complexos de platina(II) do tipo $(\text{P-P})\text{Pt}(\text{CF}_3)\text{X}$ (em que P-P = quelato de difosfina, X = solvente, OH) [26] como catalisadores na epoxidação selectiva de alcenos simples, usando o H_2O_2 como oxidante primário. O estudo mecanístico deste sistema catalítico revelou como passo fundamental o ataque nucleofílico de um anião hidroperóxido coordenado ao alceno, que por sua vez está coordenado a um segundo centro de platina (equação 1.4) [26].



Equação 1.4

O comportamento particular destes sistemas indica que os mesmos têm capacidade de activar independentemente diferentes centros metálicos, não só o oxidante mas também o substrato, e são um exemplo de catalisadores bifuncionais. Em princípio, a capacidade de activar o substrato através de um ataque nucleofílico não é limitada a alcenos, podendo ser também extendida a compostos aromáticos. É de facto conhecido que os sais de Pd(II) promovem a adição de nucleófilos, como AcO^- , a alcenos e a compostos aromáticos por mecanismos similares.

1.3.3 Anisol e 2-metoxifenol como substratos

O 2-metoxifenol (**Q**) (figura 1.25) é um composto aromático que pode ser obtido através da hidroxilação do anisol (**R**) (figura 1.26) na posição *orto*, com peróxido de hidrogénio. O 2-metoxifenol e muitos dos seus derivados (como, por exemplo, o veratrol) são utilizados na medicina como expectorantes e em diversos tipos de terapia, incluindo terapias de tratamento cancerígeno [27].

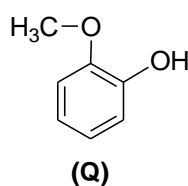


Figura 1.25 Fórmula de estrutura de 2-metoxifenol.

O anisol é um substrato muito usado em reacções de oxidação de hidrocarbonetos aromáticos usando peróxido de hidrogénio como oxidante. Este tipo de reacção tem sido realizada com diferentes catalisadores, de modo a analisar os rendimentos da reacção, a selectividade de cada produto e a eficiência de cada catalisador na conversão do substrato. Normalmente, quando se oxida (**R**) com H₂O₂, ocorre hidroxilação nas posições *orto* e *para*, formando-se o 2-metoxifenol (*orto*-hidroxianisol) (**Q**) e o 4-metoxifenol (*para*-hidroxianisol) (**S**), respectivamente (esquema 1.9) [26]. A selectividade de cada um destes produtos depende do catalisador usado na reacção.

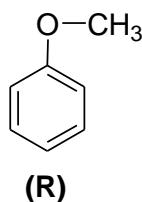
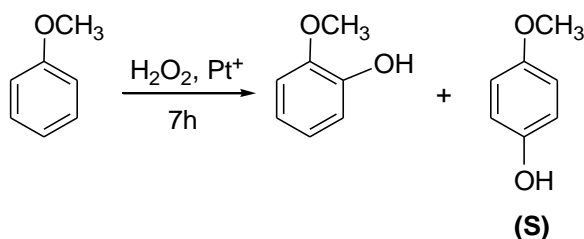


Figura 1.26 Fórmula de estrutura de anisol.

Capítulo I



Esquema 1.9 Produtos de oxidação de anisol [26].

Os complexos de manganésio de várias porfirinas têm sido testados como catalisadores em reacções de oxidação de compostos aromáticos pelo H_2O_2 . Com este tipo de complexos obtêm-se bons resultados, pois estes são bons catalisadores da reacção de transferência de um átomo de oxigénio de H_2O_2 para o substrato. O complexo $\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ (TDCPP = *meso*-tetra (2,6-diclorofenil) porfirina) [28] catalisa a reacção de hidroxilação de anisol nas posições *para*- e *orto*-, da qual se obtém (**S**) e (**Q**), com rendimentos de 67% e de 6%, respectivamente. Nesta reacção (**R**) é usado em excesso relativamente ao H_2O_2 . Quando se usou o complexo $\text{Mn}(\text{TDCPNP})\text{Cl}$ (TDCPN = TDCPP com um substituinte NO_2 na posição β) [28] para catalisar a mesma reacção, os rendimentos obtidos foram de 90% na formação do (**S**) e 7% para o (**Q**). Pelos rendimentos obtidos verifica-se que estas duas reacções apresentam elevada selectividade para a posição *para*.

O composto $\text{Fe}(\text{TPAA})(\text{ClO}_4)_2$ (**T**) (ligando TPAA representado na figura 1.27) [29] é um bom catalisador na hidroxilação de compostos aromáticos.

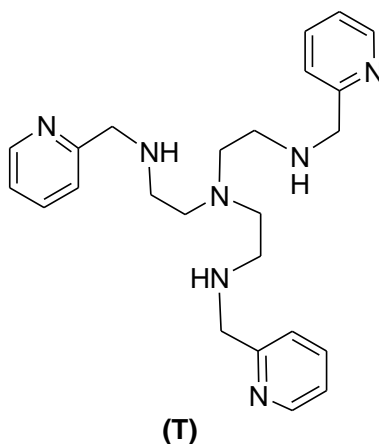


Figura 1.27 Fórmula do ligando TPAA [29].

Capítulo I

Quando o substrato usado foi **(R)**, obteve-se um rendimento de 26% de **(Q)** e 27% de **(S)** [30]. Quando se usou o ligando $\text{Fe}(\text{TDCPN}_5\text{P})\text{Cl}$ ($\text{TDCPN}_5 = \text{meso-tetra}(2,6\text{-diclorofenil})\text{-}\beta\text{-pentanitroporfirina}$ [29], o produto de hidroxilação na posição *orto* foi formado com rendimento de 14% e o na posição *para* com 3%. Assim, pode-se afirmar que o complexo **(T)** é melhor catalisador que o complexo $\text{Fe}(\text{TDCPN}_5\text{P})\text{Cl}$, quando o substrato usado é **(R)** [29].

Também foram testados outros catalisadores na oxidação de **(R)**, tais como o $(\text{L}_5^2\text{FeCl})\text{PF}_6$, $(\text{L}_5^3\text{FeCl})\text{PF}_6$ e $\text{L}_4^3\text{FeCl}_2$ (as fórmulas dos ligandos L_4^3 , L_5^2 e L_5^3 estão representadas na figura 1.28) [30].

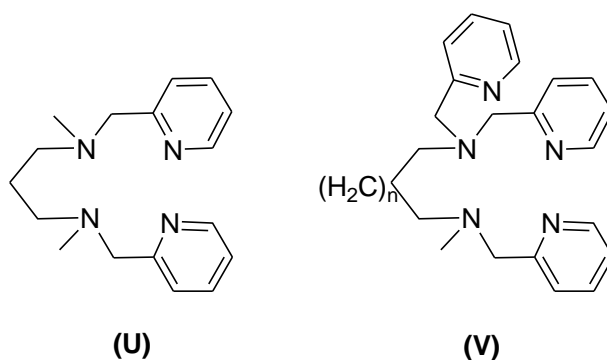


Figura 1.28 Fórmula dos ligandos L_4^3 (U), e L_5^2 e L_5^3 ($n = 0$, L_5^2 ; $n = 1$, L_5^3), (V) [30].

Os rendimentos da reacção com o $(\text{L}_5^2\text{FeCl})\text{PF}_6$, foram de 23% e 7%, para a hidroxilação nas posições *orto* e *para*, respectivamente. Quando foi usado o $(\text{L}_5^3\text{FeCl})\text{PF}_6$, obteve-se um rendimento de 24% para a hidroxilação na posição *orto* e 7% na posição *para*. Por fim, usando o $\text{L}_4^3\text{FeCl}_2$, os rendimentos foram de 2% para as hidroxilações em ambas as posições [30].

A actividade oxidante de iões Fe^{3+} e Cu^{2+} tem sido avaliada com vários compostos fenólicos [31]. Foram feitos vários estudos para avaliar este tipo de reacções, onde se observou que o catecol, o 2-metoxifenol e a hidroquinona, reduziram o Fe^{3+} na sua forma solúvel e insolúvel, o que indica que estes compostos podem ser convertidos em quinonas por oxidação. Este tipo de oxidação de hidrocarbonetos aromáticos, em que se recorre ao uso de iões Fe^{3+} e H_2O_2 em excesso, denomina-se por reacção de Fenton (equação 1.5) [31].

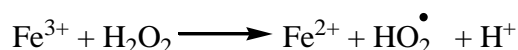
Capítulo I



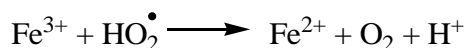
Equação 1.5

O radical OH^\bullet pode actuar como um electrófilo ou como um nucleófilo, atacando moléculas orgânicas por abstracção de hidrogénio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), inclusivé em posições substituídas, ocorrendo reacções como a desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação.

Apesar da maior velocidade de reacção entre o Fe^{2+} e o H_2O_2 , a utilização de Fe^{3+} é mais conveniente, pois neste estado de oxidação o ferro é mais abundante e tem menor custo. A decomposição de H_2O_2 pelo Fe^{3+} gera a espécie reduzida Fe^{2+} , que também reage com H_2O_2 , e o radical hidroperoxilo (equação 1.6) [31]. O ião Fe^{3+} também pode ser reduzido por esse radical (equação 1.7) [31], gerando radicais OH^\bullet pela reacção de Fenton.



Equação 1.6



Equação 1.7

O cobre também actua como catalisador na decomposição de H_2O_2 (reacção de Fenton cuprosa), de modo similar ao ferro. Ambos os iões metálicos de metais de transição reagem com o H_2O_2 formando complexos intermediários, que a seguir se decompõem formando o radical OH^\bullet . Na reacção de Fenton cuprosa, o complexo formado entre o H_2O_2 e o metal é mais estável que na reacção de Fenton ferrosa. Como consequência, as espécies activadas da reacção de Fenton cuprosa podem ser o radical OH^\bullet ou o ião Cu^{3+} . A reacção de Fenton cuprosa é aproximadamente três vezes mais rápida que a ferrosa, mas no entanto, a estabilidade do Cu^+ em solução aquosa depende da presença de agentes quelantes ou compostos que reduzam constantemente o Cu^{2+} a Cu^+ .

Capítulo I

Os compostos mais estudados como auxiliares na reacção tipo Fenton são os di-hidroxibenzenos, principalmente os derivados do catecol [31].

Capítulo II

Síntese e caracterização de fosfatos e fosfonatos metálicos

Capítulo II

2.1 Síntese e caracterização de fosfatos e fosfonatos metálicos

Neste trabalho foram sintetizados alguns fosfatos e fosfonatos metálicos para serem posteriormente usados como catalisadores em reacções de oxidação com peróxido de hidrogénio. Na tabela 2.1 estão representados os catalisadores sintetizados, com a respectiva fórmula molecular e abreviatura.

Tabela 2.1 Catalisadores sintetizados neste trabalho.

Catalisador	Fórmula molecular	Abreviatura
carboxietilfosfonato de zircónio (IV)	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	ZrCEP
carboxietilfosfonato de alumínio (III)	$\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AlCEP
carboxietilfosfonato de crómio (III)	$\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CrCEP
fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com sódio	$\alpha\text{-Zr}(\text{NaPO}_4)_2$	ZrPNa ⁺
fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com potássio	$\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2$	ZrPK ⁺
fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com escândio	$\alpha\text{-Zr}(\text{ScPO}_4)_2$	ZrPSc ³⁺
fenilfosfonato de zircónio (IV)	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$	ZrPPh
fosfato/fenilfosfonato de zircónio (IV)	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	ZrPPh/OH
fosfato de zircónio (IV) amorfo	$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-ZrP}$

2.1.1 Reagentes, solventes e equipamento

Os seguintes reagentes foram comprados à Aldrich: triflato de escândio (III), cloreto de zirconilo octa-hidratado, nitrato de crómio (III) nona-hidratado, nitrato de alumínio (III) nona-hidratado, ácido carboxietilfosfónico e ácido fenilfosfónico. Todos os outros reagentes e solventes foram adquiridos a fontes comerciais e usados conforme recebidos ou purificados seguindo os procedimentos usuais.

Capítulo II

Os espectros de infravermelho foram adquiridos através da preparação de pastilhas de KBr dos compostos, que foram analisados na gama de números de onda de 500 a 4000 cm^{-1} . O aparelho usado foi o espectrómetro com transformadas de Fourier, Perkin-Elmer 1720-X. As análises termogravimétricas foram efectuadas numa atmosfera de N_2 , com um aparelho Shimadzu modelo 50 (298 a 973 K, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). A análise da estrutura cristalina de pós foi efectuada num difractómetro Philips X'Pert MPD em geometria Bragg-Brentanno, com radiação de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (40 kV; 50 mA). A óptica incidente tem fenda de divergência de $1/8^{\circ}$ e a óptica secundária de 5 mm, filtro de Ni e detector X' Celerator. O varrimento angular foi efectuado em modo contínuo entre 3.5° e 19° (2θ), com um step de 0.04° e um tempo de contagem por step de 20 s. Os espectros de Raman foram registados num aparelho Bruker RFS 100/S. As áreas de superfície foram determinadas pelo método padrão BET de adsorção de azoto, com um analisador de área de superfície Gemini II-2370. Os espectros de ^{31}P MAS RMN do estado sólido de alta resolução foram registados num espectrómetro Bruker MSL 400P, onde os desvios químicos foram determinados em ppm a partir de ácido fosfórico a 85%. As análises elementares foram realizadas num aparelho Leco CHNS-932. A quantidade de metal trocado foi determinado por espectroscopia de emissão atómica – plasma por acoplamento induzido usando um aparelho Jobin Yvon JY 70 plus.

2.1.2 Síntese de ZrCEP, AlCEP e CrCEP

2.1.2.1 Síntese de ZrCEP [32]

Dissolveram-se 1.67g (5.18 mmoles) de cloreto de zirconilo ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) em 2 mL de água. Esta solução foi adicionada a 4 mL de uma solução aquosa a 38% de ácido carboxietilfosfónico (1.50g; 9.70 mmoles) e 4.5 mL de água destilada que se encontrava num balão de fundo redondo de duas tubuladuras equipado com condensador, barra magnética e termómetro. Formou-se imediatamente um precipitado branco. Foram adicionados mais 3 mL de água destilada para ajudar a agitação e a temperatura foi elevada de modo a manter um refluxo moderado durante 15 horas. O sólido branco formado foi filtrado, lavado com água e acetona, e seco a 110°C , durante 24 horas, obtendo-se 1.92g de carboxietilfosfonato de zircónio (IV).

Capítulo II

2.1.2.2 Síntese de AlCEP [3]

Este composto foi preparado por tratamento hidrotérmico. Dissolveram-se 1.21g (3.23 mmoles) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de água. Esta solução foi adicionada a 20 mL de uma solução aquosa contendo 0.49g de ácido carboxietilfosfónico (3.185 mmoles) em agitação e à temperatura ambiente. O pH da mistura inicial era de 0.78 e foi elevado para 5.07 pela adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 10%, gota a gota. A mistura foi colocada numa autoclave de Teflon e a reacção decorreu durante 3 dias a 150°C, obtendo-se posteriormente um sólido branco cristalino. O sólido foi filtrado, lavado com água e acetona, e seco a 60 °C, durante 24 horas, obtendo-se 0.40g de carboxietilfosfonato de alumínio (III).

2.1.2.3 Síntese de CrCEP [4]

Este composto foi preparado por tratamento hidrotérmico. Dissolveram-se 1.3g (3.25 mmoles) de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada a 20 mL de uma solução aquosa contendo 0.50g de ácido carboxietilfosfónico (3.25 mmoles) em agitação e à temperatura ambiente. O pH da mistura inicial era de 1.35 e foi elevado para 4.53 pela adição de uma solução aquosa de hidróxido de tetrametilamónio a 25%, gota a gota. A mistura foi colocada numa autoclave de Teflon e a reacção decorreu durante 4 dias a 150°C. Obteve-se uma suspensão verde com um pH de 2.57. O sólido foi filtrado, lavado com água e seco a 60 °C, durante 24 horas, obtendo-se 0.69g de carboxietilfosfonato de crómio (III).

2.1.3 Caracterização estrutural de ZrCEP, AlCEP e CrCEP

2.1.3.1 Caracterização por espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que tem como objectivo a identificação de grupos funcionais presentes numa molécula. Os fosfonatos metálicos (ZrCEP, AlCEP e CrCEP) foram caracterizados por esta técnica.

A figura 2.1 representa o espectro de infravermelho de ZrCEP.

Capítulo II

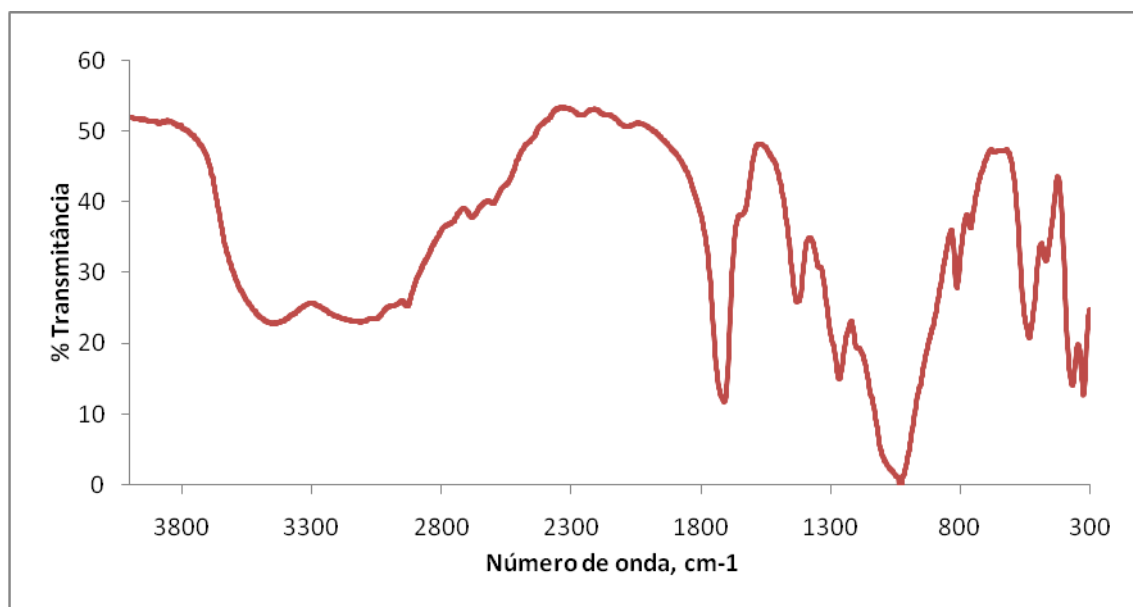


Figura 2.1 Espectro de infravermelho de ZrCEP.

O espectro de infravermelho deste composto apresenta duas bandas largas a 3436 e 3124 cm^{-1} , que correspondem ao alongamento das vibrações O – H das moléculas de água.

A 2931 cm^{-1} existe uma pequena banda, de baixa intensidade correspondente às vibrações C – H.

A 2682 e a 2599 cm^{-1} aparecem duas bandas pouco intensas, correspondentes aos hidrogénios dos grupos fosfonato.

A banda forte e estreita, de grande intensidade situada, a 1710 cm^{-1} corresponde ao alongamento das vibrações dos grupos ácido carboxílico, [O – C – OH].

A 1626 cm^{-1} aparece uma banda que representa a vibração de moléculas de água, com possível contribuição do alongamento (sobreposição) νCO .

Por fim, a banda situada a uma frequência de 1029 cm^{-1} corresponde à vibração PO_3 . [32]

O espectro de infravermelho deste composto está de acordo com o descrito na literatura [32].

A figura 2.2 representa o espectro de infravermelho de AlCEP.

Capítulo II

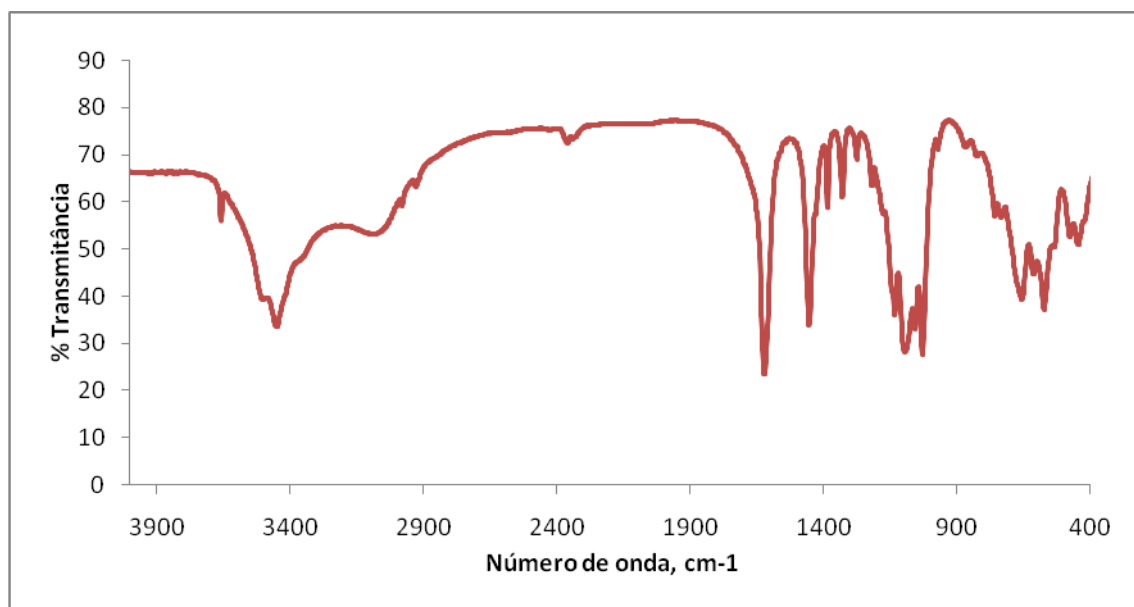


Figura 2.2 Espectro de infravermelho de AlCEP.

A primeira região a considerar neste espectro está situada entre 3600 e 3000 cm^{-1} . Nesta região aparecem três bandas fortes e “pontagudas” centradas a 3658, 3500 e 3450 cm^{-1} e uma banda larga centrada a 3083 cm^{-1} . As bandas “pontagudas” situadas a frequências mais elevadas são devidas ao alongamento das vibrações dos grupos hidroxilo. A banda larga situada a uma frequência ligeiramente mais baixa (3083 cm^{-1}) corresponde ao alongamento das vibrações O – H de moléculas de água de hidratação. Perto dos 2900 cm^{-1} localizam-se os alongamentos típicos das vibrações C – H, que têm baixas intensidades.

A segunda região a considerar está situada entre 2500 e 2200 cm^{-1} . As bandas situadas nesta gama de frequências são características dos hidrogénios dos grupos fosfonato.

A terceira região encontra-se entre 1700 e 1400 cm^{-1} . O alongamento das vibrações νOCO dos grupos carboxilato/carboxílico e a “curvatura” da vibração δHOH das moléculas de água estão localizadas nesta região, observando-se duas bandas fortes centradas a 1621 e a 1454 cm^{-1} . A primeira banda (1621 cm^{-1}) tem intensidade muito forte e é devida à vibração da “curvatura” de moléculas de água (δHOH) com contribuição possível da vibração correspondente ao alongamento νCO . A segunda banda forte a 1454 cm^{-1} pode atribuir-se ao alongamento da vibração dos grupos carboxilato.

Capítulo II

O espectro de infravermelho deste composto corresponde ao publicado na literatura [3].

Na figura 2.3 está representado o espectro de infravermelho de CrCEP.

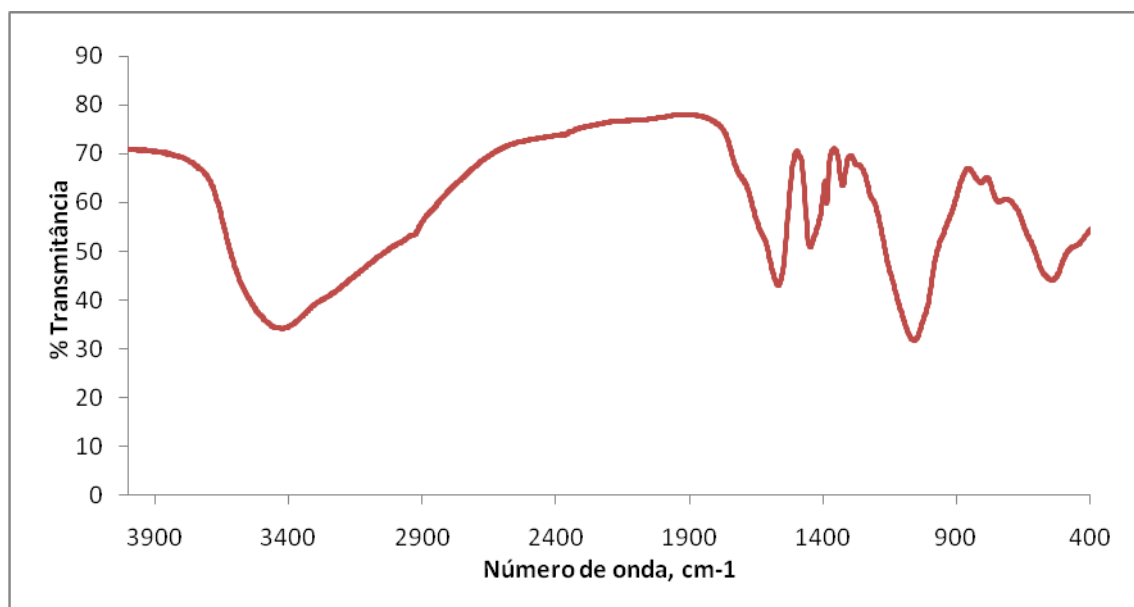


Figura 2.3 Espectro de infravermelho de CrCEP.

O espectro de infravermelho deste composto apresenta uma banda larga a 3424 cm^{-1} devido aos alongamentos simétricos e assimétricos das vibrações O – H de moléculas de água de hidratação.

A presença de grupos hidroxilo do composto (aproximadamente a 3505 cm^{-1}) não é facilmente deduzível através do espectro, devido ao facto da banda larga dos alongamentos das vibrações O – H, correspondente às moléculas de água, se encontrar na mesma região.

Neste espectro não se observa a banda a 1705 cm^{-1} , o que confirma a ausência de grupos ácido carboxílico no sólido, porque os ácidos estão desprotonados. Contudo, a 1567 cm^{-1} observa-se uma banda de forte intensidade que corresponde ao alongamento das vibrações dos grupos carboxilato, [O – C – O⁻].

As bandas situadas a menos de 1400 cm^{-1} são típicas das vibrações dos grupos CH₂, PO₃C, C – C e M – O (M = Cr).

Capítulo II

O espectro de infravermelho deste composto está de acordo com o descrito na literatura [4].

2.1.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que regista a perda, ou o aumento, de massa durante o aquecimento de uma amostra. As alterações estruturais nos fosfonatos metálicos causadas por efeitos térmicos são apresentadas pelas curvas obtidas neste tipo de análises. O ZrCEP, AlCEP e CrCEP foram submetidos a esta técnica.

Na figura 2.4 está representado o termograma para o ZrCEP.

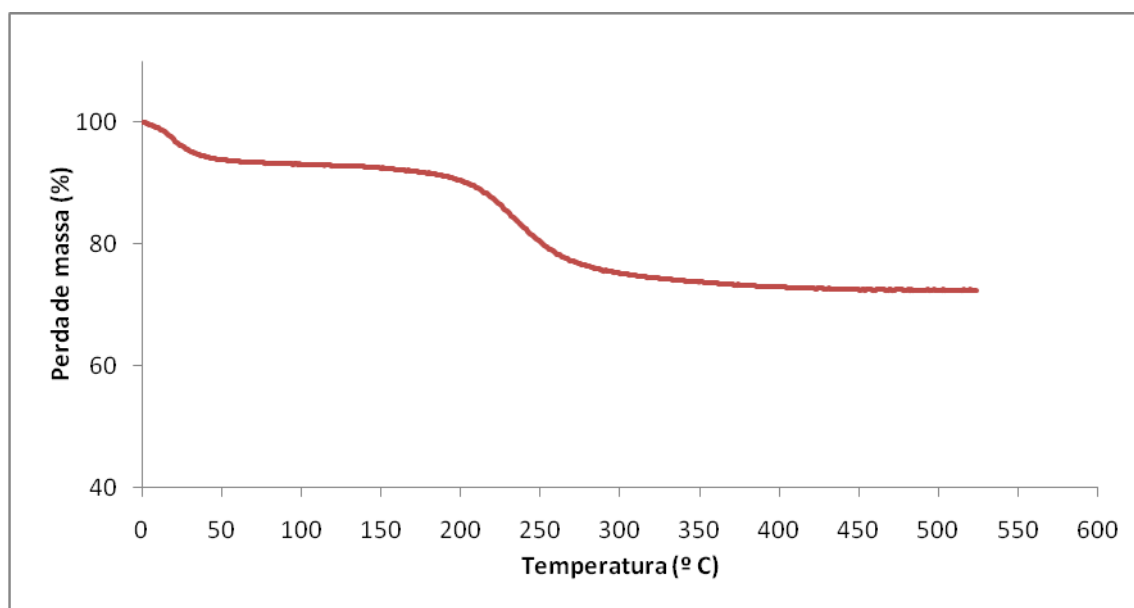


Figura 2.4 Termograma de ZrCEP.

Pelo termograma deste composto a primeira perda de massa ocorre a uma temperatura de 56.08 °C e é correspondente às águas adsorvidas pelo composto.

A segunda perda de massa única e global ocorre a 414.17 °C, e, neste passo ocorre a decomposição do composto em espécies complexas tais como o ZrO_2 , P_2O_5 e ZrPO_4 .

Na figura 2.5 está representado o termograma para o AlCEP.

Capítulo II

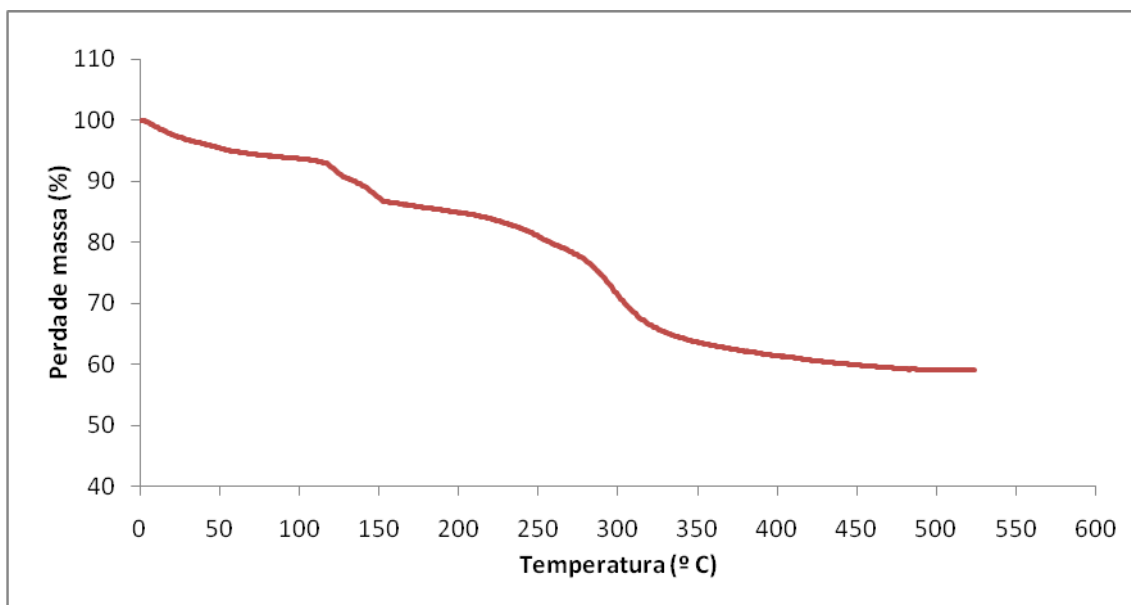


Figura 2.5 Termograma de AlCEP.

Este termograma apresenta uma “evolução” contínua e dois passos destacados, principais, de perdas de massa.

A primeira perda de massa ocorre a uma temperatura de 40.09 °C e deve corresponder à perda de água adsorvida à superfície do composto pois acontece a uma temperatura muito baixa. As perdas de massa ocorridas a 104.96 °C, 229.62 °C e 271.67 °C serão correspondentes à perda das três moléculas de água do composto, incluídas na respectiva célula cristalina. A presença destes três passos indica que as moléculas de água não são do mesmo tipo, ou seja, não estão ligadas ao composto da mesma maneira, nem posicionadas na célula cristalina em condições estruturais idênticas. Algumas moléculas de água estão “retidas mais livremente” na estrutura global do composto, enquanto que outras estabelecem interações fortes por pontes de hidrogénio, sendo libertadas do composto a temperaturas muito mais elevadas.

A segunda e a terceira grande perda de massa ocorre a 445.48 °C e 521.62 °C. A 445.4°C deverá ocorrer a desidroxilação do composto e a 521.63 °C a combustão da parte orgânica da molécula.

O termograma deste composto encontra-se de acordo com o descrito na literatura [3].

A figura 2.6 representa o termograma de CrCEP.

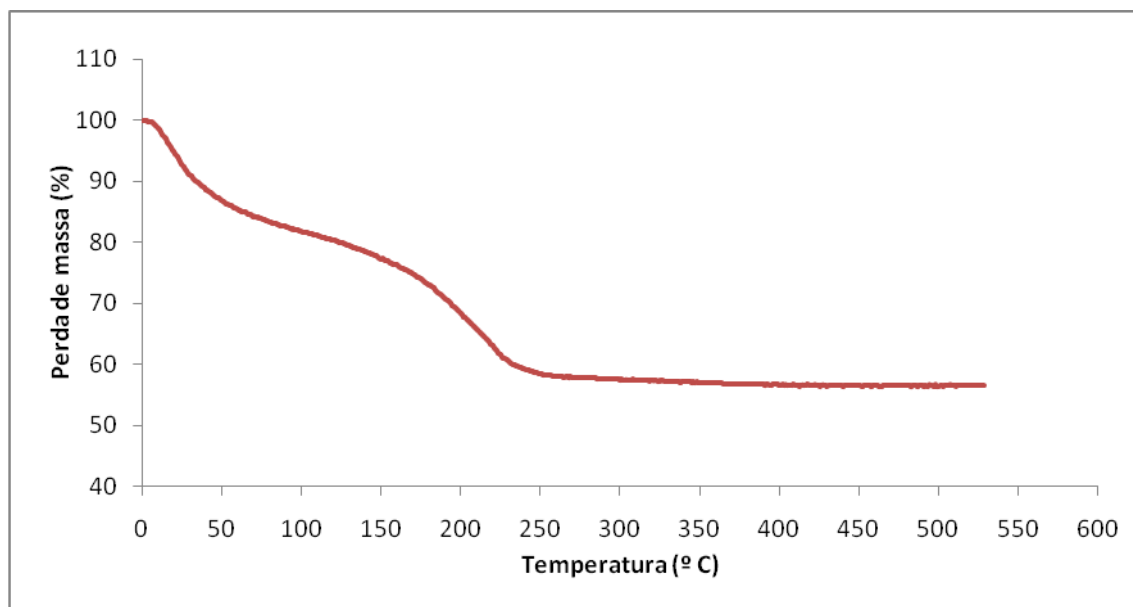


Figura 2.6 Termograma de CrCEP.

Pela análise do termograma verifica-se que existe perda de massa entre os 80 °C e os 500 °C. Os processos de desidratação, de desidroxilação e de combustão encontram-se fortemente sobrepostos, por isso não há “declives” e “patamares” muito claramente evidenciados no termograma.

A primeira perda de massa ocorre a 46.67 °C e deve corresponder à água adsorvida. Daí resulta o composto $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5$. A segunda perda de massa ocorre a 383.46 °C e deve corresponder às águas de cristalização. A passagem do composto a CrPO_4 e Cr_2O_3 e a posterior combustão da parte orgânica do composto, com formação de CO_2 e H_2O , ocorre posteriormente, mas não é possível determinar estes passos individualizados evidenciados no termograma pois só se observa uma perda contínua de massa.

O termograma deste composto está de acordo com o descrito na literatura [4].

Podemos concluir que a interpretação dos termogramas permite-nos esclarecer a estrutura dos fosfonatos analisados, nomeadamente, no que respeita às águas de cristalização e aos produtos finais obtidos. As perdas de massa nem sempre são bem definidas, o que implica uma curta margem de erro nas diferenças entre os valores

Capítulo II

calculados e os registados nos termogramas. Para melhorar este último aspecto poder-se-ia recorrer a uma derivada dos termogramas.

2.1.3.3 Difracção de raios-X de pós

O ZrCEP, AlCEP e CrCEP também foram analisados por difracção de raios-X de pós.

Os espectros de difracção de raios-X de pós de compostos amorfos apresentam bandas mais largas do que os espectros de compostos cristalinos. Deste modo, essas diferenças podem ser usadas para identificar e diferenciar fosfonatos metálicos amorfos de cristalinos.

Na figura 2.7 está representado o espectro de difracção de raios-X de pós de ZrCEP.

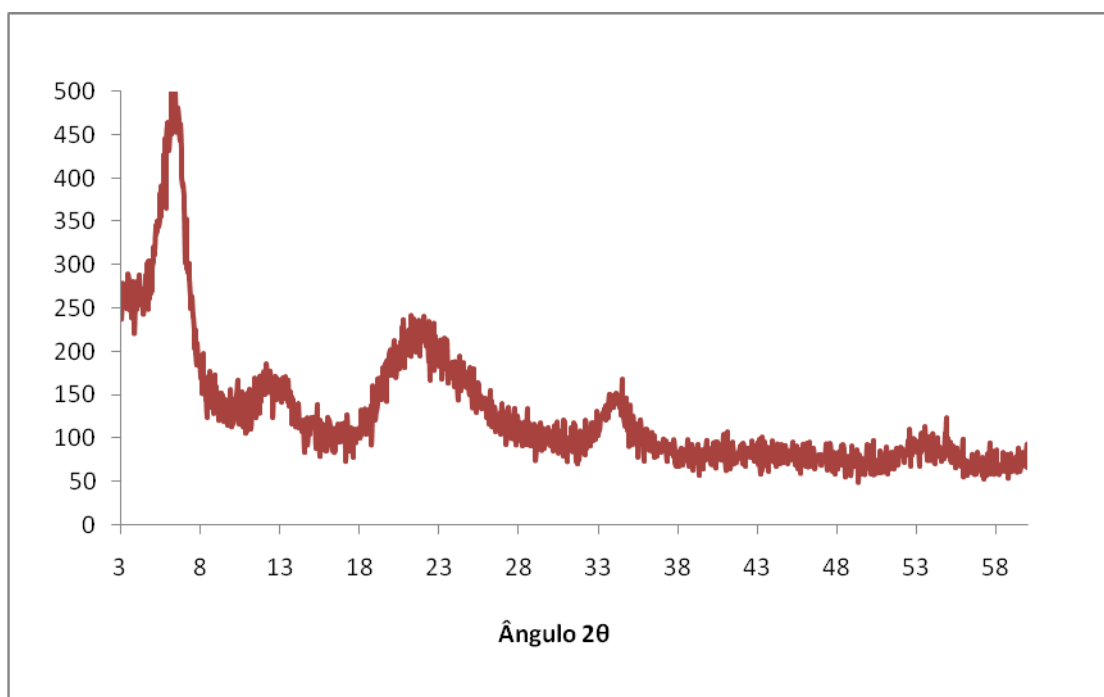


Figura 2.7 Espectro de difracção de raios-X de pós de ZrCEP.

Embora o espectro de $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ apresente bastante ruído, e por isso não seja possível identificar as bandas mais agudas, mas apenas bandas largas, o

Capítulo II

composto deve ser semicristalino, pois evidenciam-se alguns picos para valores de θ bem definidos.

A figura 2.8 representa o espectro de difracção de raios-X de pós de AlCEP.

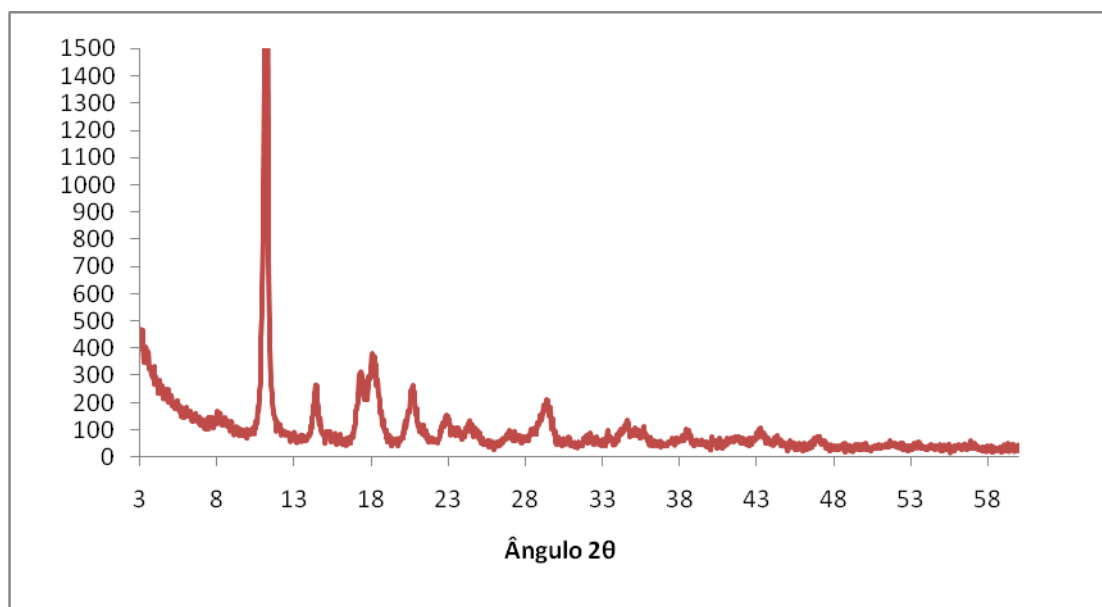


Figura 2.8 Espectro de difracção de raios-X de pós de AlCEP.

Segundo a literatura, este composto apresenta uma célula unitária monoclinica com $a = 10.534 \text{ \AA}$, $b = 7.880 \text{ \AA}$, $c = 10.320 \text{ \AA}$, $\beta = 109.86^\circ$ e $V = 805.3 \text{ \AA}^3$ [3].

O composto tem 2 átomos de Al, 1 átomo de P, 3 átomos de C e 8 átomos de O na parte assimétrica da célula unitária, 12 deles em posições “gerais” e 1 Al e 1 O do grupo hidroxilo em posições “especiais”. É de notar que a fórmula química encontrada é $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mas a molécula de água que aqui falta, e é evidente na análise termogravimétrica, não se deverá encontrar disposta da mesma forma, na molécula [4].

A estequiometria deste composto é muito semelhante ao do carboxietilfosfonato de gálio (III), $\text{Ga}_3(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Por analogia pode-se dizer que o $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma estrutura em camadas empilhadas, com as cadeias orgânicas orientadas perpendicularmente em direcção às camadas, e com os grupos carboxilato coordenados aos átomos de alumínio [4].

Capítulo II

No caso do nosso composto obtivemos um espectro semelhante ao da literatura no que respeita ao posicionamento dos picos e à sua intensidade, o que nos leva a concluir que o nosso composto foi sintetizado com sucesso [4].

Na figura 2.9 encontra-se representado o espectro de difracção de raios-X de pós de CrCEP.

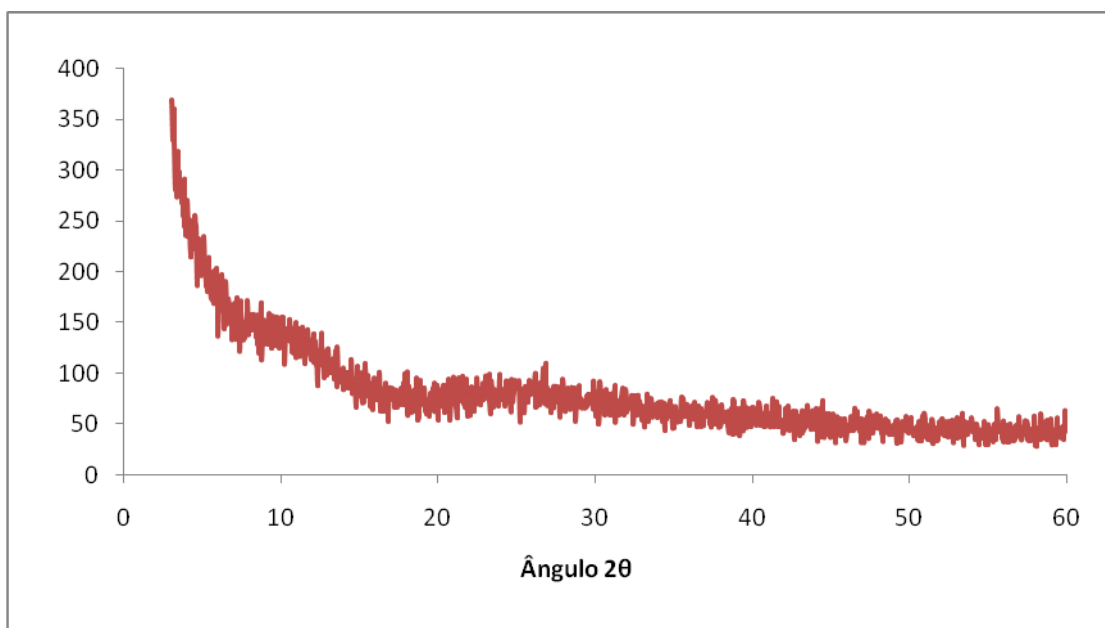


Figura 2.9 Espectro de difracção de raios-X de pós de CrCEP.

Pela análise deste espectro verifica-se que o $\text{Cr}_3(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é um composto amorfo, dado que não se observam picos evidenciados, em que os cations Cr^{3+} deverão encontrar-se em ambiente octaédrico, tal como é referenciado na literatura [4].

Através da análise dos espectros de difracção de raios-X de pós pode concluir-se que:

- ✚ O $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é cristalino e tem um espectro concordante com a literatura, com o qual pode ser comparado;
- ✚ O $\text{Cr}_3(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é um composto amorfo;
- ✚ O $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$ possui características de um composto semicristalino.

Capítulo II

Em relação a estes dois últimos compostos não temos qualquer termo de comparação com a literatura.

2.1.4 Síntese de ZrPNa^+ , ZrPK^+ , ZrPSc^{3+} , ZrPPh , ZrPPh/OH e $\alpha\text{-ZrP}$

2.1.4.1 Síntese de ZrPNa^+ [33]

Adicionou-se fosfato de zircônio amorfo (1 g), a uma solução aquosa de cloreto de sódio (40 mL, 0.5 M). A suspensão resultante foi mantida em agitação à temperatura ambiente e foi-lhe adicionada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (36 mL, 0.2 M). Após agitação desta solução durante 3 horas, o sólido foi filtrado e lavado com água destilada até o pH do filtrado descer de 12 para 8. O sólido branco obtido foi seco a 70 °C, durante 24 horas, obtendo-se 0.89 g de fosfato de zircônio amorfo de troca iônica com sódio.

Quantidade de Na^+ determinada por grama de sólido, 86.9 mg. Área de superfície específica determinada (BET), 39.0 m^2g^{-1} .

2.1.4.2 Síntese de ZrPK^+ [34]

Uma solução aquosa de hidróxido de potássio (7 mL, 1 M) e uma solução aquosa de cloreto de potássio (7 mL, 1 M) foram adicionadas a uma amostra de fosfato de zircônio amorfo (1 g). Após 24 horas de agitação lenta, adicionou-se nova quantidade de uma solução aquosa de hidróxido de potássio (1 mL, 1 M) e uma solução aquosa de cloreto de potássio (1 mL, 1 M). Esta solução heterogênea foi mantida sob agitação durante 6 dias. O precipitado foi filtrado, lavado com uma solução de hidrogenofosfato de potássio (3 mL, 1 M) e seco à temperatura ambiente, obtendo-se 0.44 g de fosfato de zircônio amorfo de troca iônica com potássio.

Quantidade de K^+ determinada por grama de sólido, 163 mg. Área de superfície específica determinada (BET), 7.1 m^2g^{-1} .

2.1.4.3 Síntese de ZrPSc^{3+} [35]

Adicionou-se triflato de escândio (III) (0.5 g; 2,25 mmol) a uma amostra de fosfato de zircônio amorfo (0.32 g; 1,44 mmol) em água (10 mL). A suspensão resultante foi

Capítulo II

mantida em agitação, à temperatura ambiente, durante 3 dias. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água (3 x10 mL) e seco à temperatura ambiente, obtendo-se 0.23 g de fosfato de zircônio amorfo de troca iônica com escândio.

Análise elementar, ZrO₂ 12.9; P₂O₅ 10.5; Sc 23.9 (Zr:P:Sc relação=2:1:5; 237.9 mg de Sc³⁺ por grama de sólido). Área de superfície específica determinada (BET), 125.8 m²g⁻¹.

2.1.4.4 Síntese de ZrPPh [33]

Dissolveram-se 3.90 g (11.46 mmoles) de ZrOCl₂.8H₂O, em 30 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada lentamente a 30 mL de uma solução aquosa contendo 3.00 g de ácido fenilfosfônico (19.00 mmoles) em agitação e à temperatura ambiente. A suspensão formada permaneceu em agitação durante aproximadamente uma hora. O gel resultante foi filtrado, lavado com água e seco a 65 °C, na estufa, durante 24 horas, obtendo-se 4.12 g de fenilfosfonato de zircônio.

Espectro de ³¹P MAS RMN do estado sólido de alta resolução, δ = -4.87 ppm (pico maioritário); pico largo entre 13.00 e -8.00 ppm centrado a 2.13 ppm. Área de superfície específica determinada (BET), 40.6 m²g⁻¹.

2.1.4.5 Síntese de ZrPPh/OH [36]

Uma solução aquosa de ZrOCl₂.8H₂O (4.7 g, 14.6 mmol, 30 mL) foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de ácido fenilfosfônico (2.5 g, 15.8 mmol) e ácido fosfórico (16 mL, 236.2 mmol) com agitação e à temperatura ambiente. Formou-se imediatamente uma suspensão branca que permaneceu em agitação durante aproximadamente uma hora. O gel resultante foi filtrado, lavado com água e seco a 40 °C durante 72 horas, obtendo-se 2,57 g de fosfato/fenilfosfonato de zircônio amorfo.

Análise termogravimétrica (TGA); a perda inicial de massa ocorre entre a temperatura ambiente e os 120 °C e é devida à perda de moléculas de água presentes nas intercamadas. A segunda perda de massa ocorre na região dos 400-550 °C e é devida à oxidação dos grupos orgânicos e desidratação com a formação de pirofosfato. Espectro de infravermelho (IV), ν_{\max} 3459 (br, OH), 2364 (sh, OH), 1636 (sh, P-O), 1439 (m, P-Fenilo), 1044 (s, P-O), 748 and 692 (m, fenilo) cm⁻¹. Espectro de Raman, 3339 (OH), 3060 (C-H aromático), 1596 (fenilo), 998 (fenilo), 618 (fenilo) cm⁻¹.

Capítulo II

2.1.4.6 Síntese de α -ZrP [37]

Dissolveram-se 4,81 g (11.46 mmoles) de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, em 37 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de ácido fosfórico (3.00 g em 54 mL de água) com agitação e à temperatura ambiente. A suspensão resultante permaneceu em agitação durante aproximadamente uma hora. O gel resultante foi lavado com bastante água destilada até o pH do filtrado ser 5. Após a última lavagem, o gel foi convertido completamente na sua forma ácida por imersão numa solução aquosa de HNO_3 (1M, 85mL) durante 24 horas, com agitação à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi filtrada e lavada várias vezes com água destilada até o pH do filtrado ser 5. O sólido obtido foi seco a 100 °C, durante 24 horas, obtendo-se 3,6g de fosfato de zircônio amorfo.

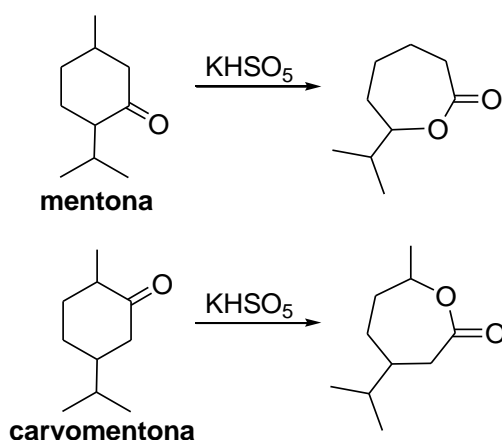
IV, ν_{max} (cm^{-1}) 3431 (larga (l), OH); 2361 (fraca (fr), OH); 1631 (fr, P—O); 1050 (l, P—O). ^{31}P MAS RMN do estado sólido e alta resolução, $\delta = -21\text{ppm}$ (pico maioritário), -28 e -13 ppm.

Capítulo III

Oxidação de cetonas cíclicas através de reacções de Baeyer-Villiger usando o peróxido de hidrogénio como oxidante e fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores

3.1 Oxidação de Baeyer – Villiger

A transformação oxidativa de compostos carbonílicos cíclicos em lactonas foi primeiramente descrita por Baeyer e Villiger em 1899 quando converteram a mentona, a cânfora e a carvona nas lactonas correspondentes, usando o ácido peroxissulfúrico (H_2SO_5) como oxidante [38]. No esquema 3.1 estão representadas as transformações relativas à formação de lactonas a partir de mentona e de carvomentona [39].



Esquema 3.1 Oxidação de Baeyer-Villiger de mentona e de carvomentona [39].

Este tipo de reacção, denominada “oxidação de Baeyer – Villiger”, consiste na oxidação de cetonas lineares ou cíclicas nos ésteres ou lactonas correspondentes, respectivamente [40]. A reacção de Baeyer – Villiger também inclui a oxidação de aldeídos aromáticos, que são convertidos nos respectivos ésteres [41]. No entanto, apesar da reacção com aldeídos aromáticos originar preferencialmente os ésteres correspondentes, nalguns casos ocorre apenas a formação do respectivo fenol, devido à instabilidade solvolítica do éster formado sob as condições reaccionais [42]. Este tipo de oxidação tem um grande interesse em química orgânica, pois os produtos resultantes (ésteres ou lactonas e ésteres ou fenóis) são importantes intermediários sintéticos nas indústrias química, agroquímica e farmacêutica [43].

Os oxidantes usados neste tipo de oxidações são peroxiácidos ou peróxidos orgânicos, hidroperóxidos alquílicos e também peróxido de hidrogénio [40]. Alguns agentes oxidantes tradicionais, incluindo perácidos, tais como o ácido trifluoroperacético, o

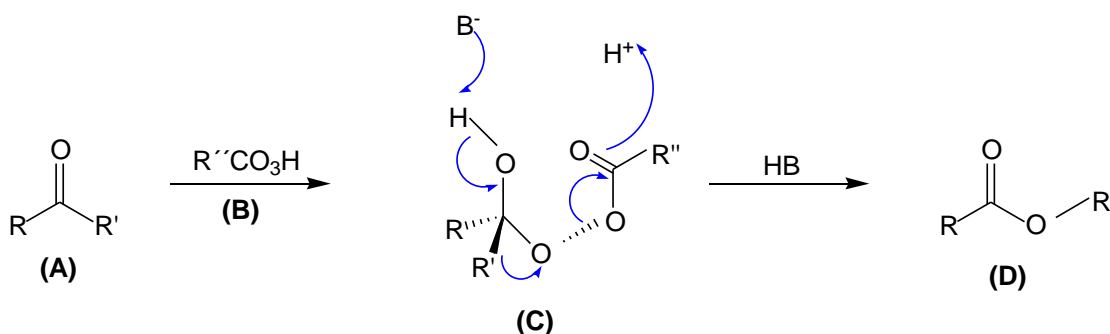
Capítulo III

ácido perbenzóico e o ácido *m*-cloroperbenzóico também são usados neste tipo de reacções [38].

Contudo, estes reagentes apresentam a desvantagem da sua preparação envolver o uso de peróxido de hidrogénio altamente concentrado, que foi recentemente removido do mercado devido aos perigos envolvidos no seu transporte e manuseamento [38]. No entanto, existem vários procedimentos alternativos que visam solucionar este aspecto, como por exemplo, reacções que usam oxigénio molecular, catalisadas por complexos metálicos e utilizando aldeídos como co-oxidantes [38]. O uso de peróxido de hidrogénio como oxidante nas reacções de Baeyer - Villiger apresenta algumas vantagens, tais como, a facilidade de manuseamento, a grande quantidade de oxigénio activo que este fornece e a diminuição da produção do único subproduto que este gera (água) [41].

As reacções de Baeyer – Villiger ocorrem apenas na presença de um catalisador, de natureza variável, e é usual operar em condições de fase homogénea. Contudo, recentemente, alguns catalisadores heterogéneos têm revelado uma grande eficácia neste tipo de reacções, usando peroxiácidos, peróxidos orgânicos e peróxido de hidrogénio como oxidantes [40]. Estes catalisadores podem ter carácter ácido ou básico. No entanto, obtêm-se melhores rendimentos quando se usam catalisadores com uma função acídica. Zeólitos, argilas [40] e dendrímeros [43] são apenas alguns exemplos de catalisadores testados nestas oxidações.

O mecanismo aceite actualmente para a oxidação de Baeyer - Villiger com peróxidos orgânicos envolve dois passos, tal como está representado no esquema 3.2 [41].



Esquema 3.2 Mecanismo geral para a oxidação de Baeyer – Villiger de cetonas com perácidos orgânicos [41].

Capítulo III

No primeiro passo há o ataque nucleofílico do peroxiácido (**B**) ao grupo carbonilo de (**A**), ocorrendo a formação do aducto (intermediário) de Criegee (**C**). No segundo passo reaccional ocorre o rearranjo do aducto (**C**), com formação do producto final (**D**), com retenção da estereoquímica da parte migratória [41]. É de salientar que a estereosseletividade da reacção depende da habilidade migratória relativa dos substituintes ligados ao grupo carbonilo. Assim, grupos substituintes que têm maior capacidade de estabilizar cargas positivas migram com maior facilidade, estando a ordem de preferência de acordo com a sequência: alquilo terciário > ciclo-hexilo > alquilo secundário > fenilo > alquilo primário > CH₃ [42].

As percentagens de conversão dos substractos (cetonas e aldeídos) utilizados neste tipo de reacções, tal como os rendimentos e selectividades obtidos neste tipo de oxidações, dependem de alguns factores, tais como, a natureza do catalisador, a temperatura utilizada, a estequiometria da reacção, o tipo de solvente utilizado e o tempo de reacção.

3.2 Ciclo-hexanona, ciclopentanona e carvona como substractos de oxidação

A ciclopentanona, ciclo-hexanona e carvona são exemplos de cetonas cíclicas comuns, usadas muitas vezes como substractos nas reacções de oxidação de Baeyer – Villiger, em que o agente oxidante usado é o peróxido de hidrogénio (H₂O₂).

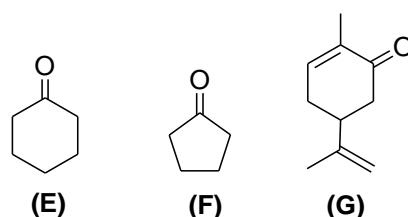
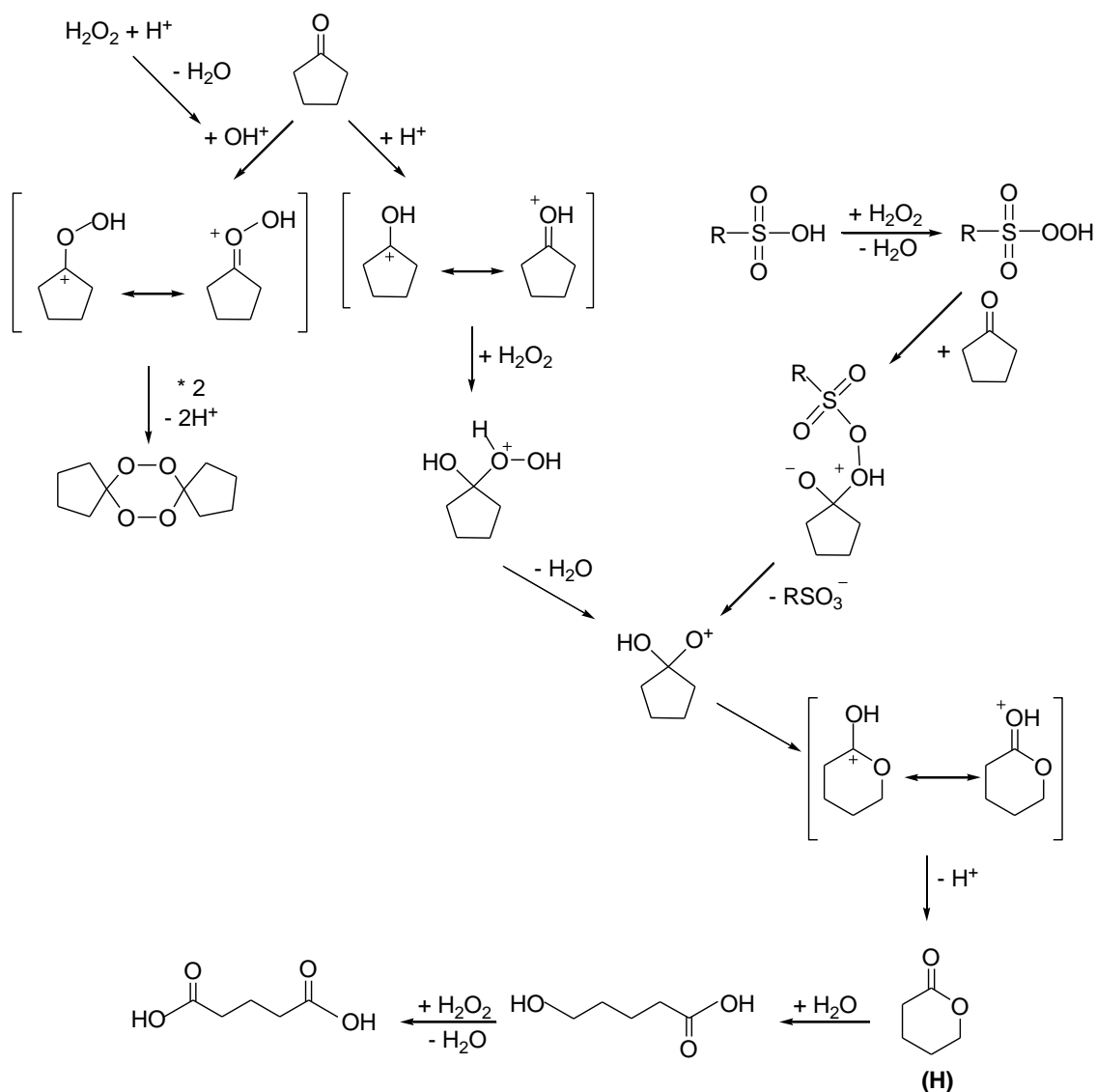


Figura 3.1 Representação estrutural de ciclo-hexanona (E), ciclopentanona (F) e carvona (G), respectivamente.

Quando a ciclopentanona é submetida a uma oxidação deste tipo, ocorre a formação de δ -valerolactona e outros subprodutos. No esquema 3.3 está representado o mecanismo proposto para a formação de δ -valerolactona (**H**) a partir de ciclopentanona [38].



Esquema 3.3 Mecanismo proposto para a formação de δ -valerolactona (H) e outros subprodutos a partir de ciclopentanona [38].

Para esta reacção já foram testados com eficiência alguns catalisadores ácidos, dado que em reacções deste tipo estes se apresentam mais eficientes do que os que têm carácter básico. Entre os catalisadores testados incluem-se materiais zeolíticos, assim como resinas de troca iónica (ácidas) comercialmente disponíveis e Nafion (Figura 3.2) numa matriz de sílica contendo 13% ou 40% de Nafion [38].

Capítulo III

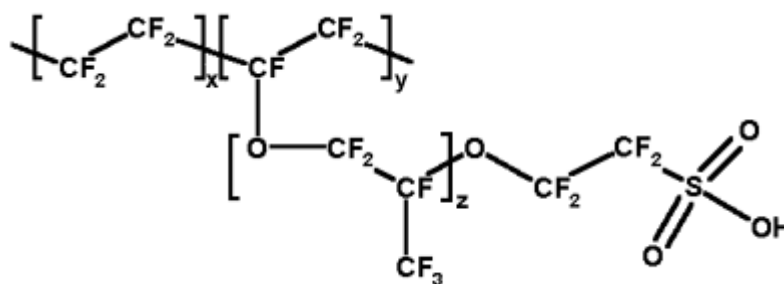
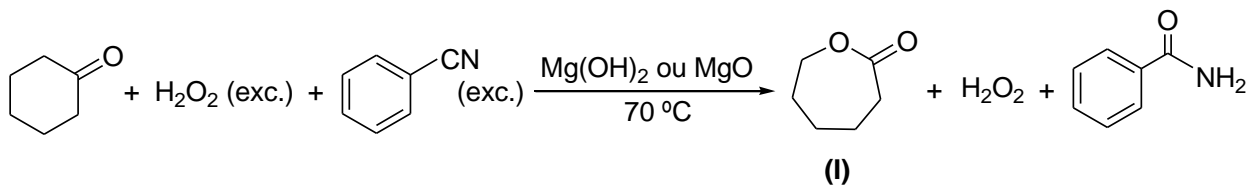


Figura 3.2 Representação estrutural de Nafion [44].

Os compostos zeolíticos testados foram o HZSM-5 (Si:Al = 34.0), HMOR (Si:Al = 8.1), USY (Si:Al = 54.6) e HBEA (Si:Al = 10.7). As resinas de troca iónica testadas foram a Amberlyst 15 e a Amberlyst XN 1010. Verificou-se que usando uma estequiometria de 1:1.5 (ciclopentanona : H_2O_2), a uma temperatura de 70 °C, durante 6 horas de reacção, o Amberlyst 15 foi o catalisador que apresentou maior selectividade para a δ -valerolactona (aproximadamente 80%). Também foi testada a influência da temperatura para esta reacção. Assim, verificou-se que o aumento da temperatura (que variou entre 50 e 90 °C) conduziu a um aumento da conversão do composto de partida (ciclopentanona) mas a um decréscimo da selectividade para a valerolactona [38].

Procedendo à reacção com a ciclo-hexanona, obtém-se a ϵ -caprolactona (**I**) (esquema 3.4) como producto principal de oxidação. A ϵ -caprolactona é um precursor muito versátil de um grande número de moléculas bifuncionais [45]. No esquema 3.4 está representada a reacção de oxidação de ciclo-hexanona com H_2O_2 usando óxido ou hidróxido de magnésio como catalisadores. Neste caso o solvente utilizado foi o benzonitrilo [40].

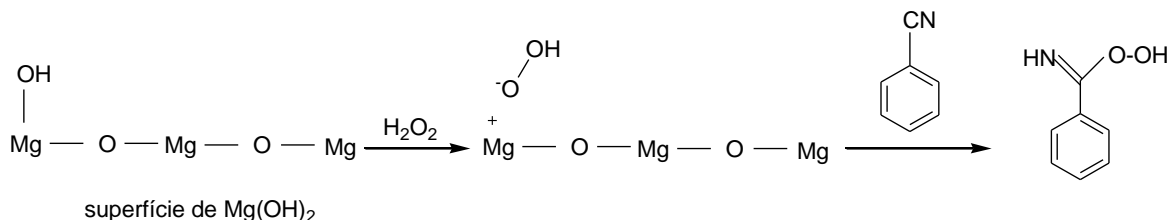


Esquema 3.4 Reacção geral de oxidação de Baeyer-Villiger de ciclo-hexanona usando H_2O_2 como oxidante e benzonitrilo como solvente [40].

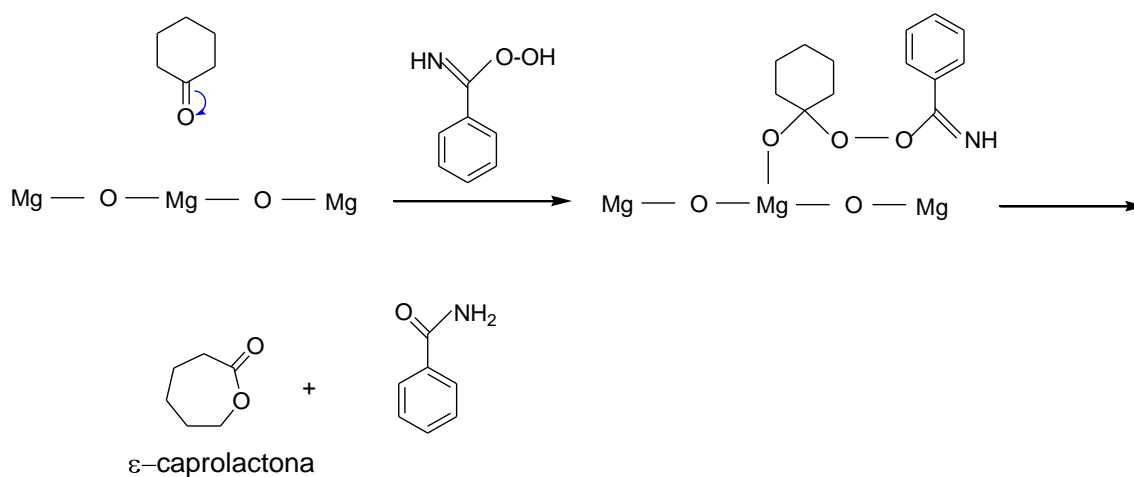
Capítulo III

No esquema 3.5, está representado o mecanismo proposto para a oxidação de ciclohexanona com H_2O_2 usando hidróxido de magnésio como catalisador, com a formação de ϵ -caprolactona e outros subprodutos [40].

1º passo



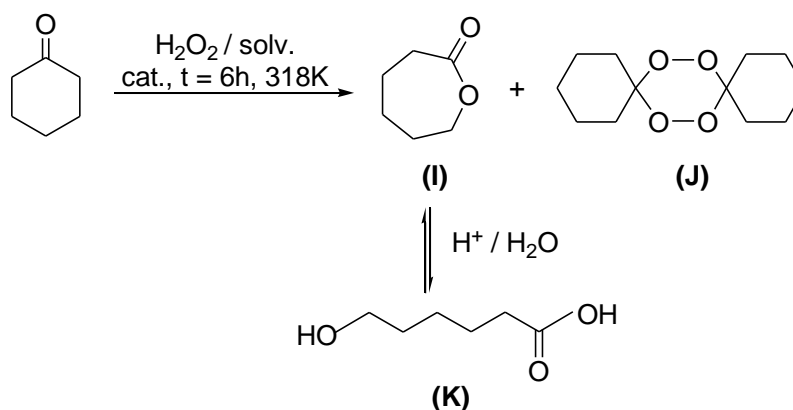
2º passo



Esquema 3.5 Mecanismo proposto para a oxidação de Baeyer-Villiger de ciclohexanona usando H_2O_2 como oxidante e benzonitrilo como solvente [40].

Verifica-se então, que a oxidação de Baeyer-Villiger de ciclohexanona, na presença de catalisadores ácidos, prossegue através da formação de um aduto de Criegee da cetona e de ataques sucessivos de peróxido de hidrogénio para originar a ϵ -caprolactona (**I**) (esquema 3.6) [45]. No entanto, na presença de centros ácidos, a ϵ -caprolactona pode hidrolisar e ocorrer formação de ácido 6-hidroxi-hexanóico (**K**). Além disso, em condições acídicas, a ciclohexanona pode reagir com duas moléculas de peróxido de hidrogénio, originando a formação de peróxido de diciclohexilideno (**J**). No esquema 3.6 estão representados os compostos formados [45].

Capítulo III



Esquema 3.6 Oxidação de Baeyer-Villiger de ciclo-hexanona [45].

Nesta reacção obtem-se uma conversão de 100% quando se usam 4.4 equivalentes de H_2O_2 durante 6 horas de reacção, usando $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-N}$ como catalisador. Foram efectuadas também reacções com diferentes solventes, neste caso nitrilos, de forma a comparar a eficiência destes relativamente à conversão do composto de partida [40]. Assim, os solventes testados foram o acetonitrilo, fenilacetonnitrilo, acrilonitrilo e o benzonitrilo. Verificou-se que tanto ao fim de 6 horas de reacção como após 24 horas, o benzonitrilo foi o solvente que originou maior percentagem de conversão (80% ao fim de 6 h e 98% ao fim de 24 h). Ordenando estes solventes por ordem decrescente de eficiência tem-se, benzonitrilo > acrilonitrilo > fenilacetonnitrilo > acetonitrilo [40].

A hidrotalcite é uma argila encontrada na natureza, de fórmula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ [46], com estrutura em camadas, e que apresenta uma grande variedade de aplicações medicinais e farmacêuticas [47]. Este composto está representado na figura 3.3 [46].

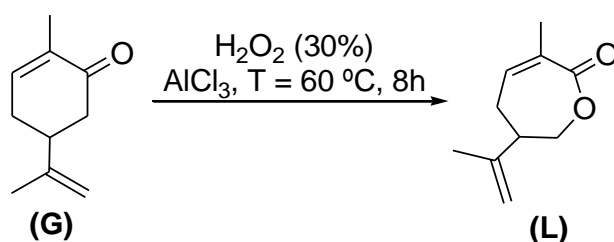


Figura 3.3 Hidrotalcite [46].

A hidrotalcite também já foi testada relativamente à sua eficiência como catalisador em oxidações de Baeyer-Villiger, usando o peróxido de hidrogénio como oxidante [41]. Foram utilizadas várias cetonas cíclicas como substratos nestas oxidações, incluindo a ciclohexanona. De uma maneira geral, a hidrotalcite pode ser considerada um catalisador eficiente, pois as percentagens de conversão foram elevadas para a maior parte dos substratos [41]. Assim, quando a ciclo-hexanona foi usada como substrato de oxidação, foi convertida em ϵ -caprolactona com uma percentagem de 100%. Nesta reacção, foram usados 2 equivalentes de H_2O_2 (a 30% v/v), a temperatura foi de 70°C , a duração da reacção foi de 6 horas e o solvente utilizado foi o benzonitrilo [41]. Também foi testada a influência do solvente com este catalisador. Os solventes usados foram o benzonitrilo, tolueno, dioxano, 1-butanol e o metanol, que podem ser ordenados por ordem decrescente relativamente à eficiência, do seguinte modo: benzonitrilo > metanol > dioxano > tolueno > 1-butanol [41]. Estes resultados foram obtidos com condições reaccionais referidas anteriormente, mas ao fim de 24 horas de reacção [41]. Também foi testada a influência do solvente usando apenas nitrilos como solventes. Os nitrilos podem ser colocados por ordem decrescente relativamente às percentagens de conversão obtidas, do seguinte modo: benzonitrilo > acrilonitrilo > fenilacetonnitrilo > acetonnitrilo [41]. Os resultados obtidos neste caso são iguais às reacções efectuadas com os mesmos nitrilos, quando se usou o $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-N}$ como catalisador [40].

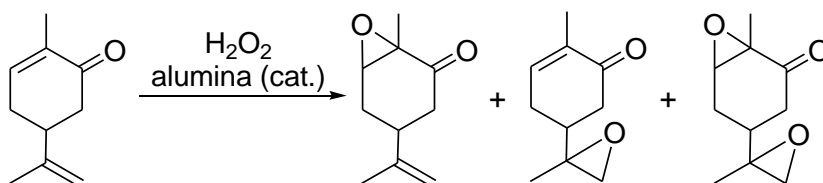
Capítulo III

A carvona (5-isopropenil-2-metil-2-ciclo-hexenona), é uma cetona cíclica que pertence à classe dos monoterpenos, produzida por 70 plantas diferentes [48]. Este composto existe em duas formas estereoisoméricas, R-(-)-carvona e S-(-)-carvona. O AlCl_3 é um catalisador muito eficiente nas reações de Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas e acíclicas, pois, sendo um ácido de Lewis, activa grupos carbonilo [49]. A oxidação de Baeyer-Villiger de carvona (**G**) com H_2O_2 , usando AlCl_3 como catalisador origina a formação da respectiva lactona (**L**) com conversão total do substrato e selectividade superior a 95%. Esta transformação encontra-se representada no esquema 3.7 [49].



Esquema 3.7 Oxidação de Baeyer-Villiger de carvona com H_2O_2 , usando AlCl_3 como catalisador [49].

A carvona, ao ser tratada com H_2O_2 , também pode ser convertida nos epóxidos correspondentes [50]. Os epóxidos são intermediários importantes em síntese orgânica devido à elevada reactividade do anel oxirano. Os epóxidos de terpenos são particularmente importantes, pois a partir destes podem ser sintetizados produtos naturais [50]. No esquema 3.8 estão representados os produtos possíveis que resultam da epoxidação de carvona, usando H_2O_2 como oxidante e a alumina como catalisador.



Esquema 3.8 Epoxidação de carvona usando o H_2O_2 como oxidante e a alumina como catalisador [50].

Capítulo III

3.3 Apresentação e discussão de resultados

Nesta secção são apresentados os resultados dos rendimentos dos produtos obtidos nas reacções de oxidação de ciclo-hexanona, ciclopentanona e carvona, assim como as respectivas selectividades e a percentagem de conversão dos reagentes de partida. Todos esses resultados foram calculados a partir dos dados obtidos directamente dos cromatogramas de GC.

As tabelas 3.1 e 3.2 referem-se aos resultados referentes à oxidação de ciclo-hexanona com H_2O_2 em acetonitrilo, enquanto que nas tabelas 3.3 e 3.4 estão os resultados das reacções de oxidação com H_2O_2 em ácido acético glacial.

Tabela 3.1 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de ciclo-hexanona com H_2O_2 e CH_3CN , usando ZrCEP, AlCEP, CrCEP o ZrPNa^+ como catalisadores^(a).

	Catalisador				
Produtos	Branco	ZrCEP	AlCEP	CrCEP	ZrPNa^+
% rendimento (peróxido de diciclo-hexilideno)	18.2	18.4	86.5	57.5	29.1
% conversão (ciclo-hexanona)	18.2	18.4	86.5	57.5	29.1
% selectividade (peróxido de diciclo-hexilideno)	100	100	100	100	100

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Tabela 3.2 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de ciclo-hexanona com H_2O_2 e CH_3CN , usando ZrPK^+ , ZrPPh , ZrPPh/OH e ZrP como catalisadores^(a).

	Catalisador			
Produtos	ZrPK^+	ZrPPh	ZrPPh/OH	ZrP
% rendimento (peróxido de diciclo-hexilideno)	----	19.7	53.5	31.2
% conversão (ciclo-hexanona)	----	19.7	53.5	31.2
% selectividade (peróxido de diciclo-hexilideno)	----	100	100	100

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Capítulo III

Tabela 3.3 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de ciclo-hexanona com H₂O₂ e AcOH, usando ZrCEP, AlCEP, CrCEP e ZrPNa⁺ como catalisadores^(a).

	Catalisador				
Produtos	Branco	ZrCEP	AlCEP	CrCEP	ZrPNa ⁺
% rendimento (ε-caprolactona)	25.0	50.2	43.5	13.8	28.1
% rendimento (ácido 6-hidroxi-hexanóico)	4.0	5.2	----	----	----
% rendimento (peróxido de díciclo-hexilideno)	7.4	5.6	31.3	3.2	12.4
% rendimento (ácido 6-acetoxi-hexanóico)	3.3	6.2	----	----	----
% conversão (ciclo-hexanona)	39.7	67.2	74.8	17.0	40.5
% selectividade (ε-caprolactona)	63.0	74.7	58.2	81.2	69.4
% selectividade (ácido 6-hidroxi-hexanóico)	10.1	7.8	----	----	----
% selectividade (peróxido de díciclo-hexilideno)	18.6	8.3	41.8	18.8	30.6
% selectividade (ácido 6-acetoxi-hexanóico)	8.3	9.2	----	----	----

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Capítulo III

Tabela 3.4 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de ciclo-hexanona com H_2O_2 e AcOH , usando ZrPK^+ , ZrPPh , ZrPPh/OH , ZrP e ZrPSc^{3+} como catalisadores^(a).

Produtos	Catalisador				
	ZrPK^+	ZrPPh	ZrPPh/OH	ZrP	ZrPSc^{3+}
% rendimento (ϵ -caprolactona)	44.2	28.0	37.4	39.5	53.1
% rendimento (ácido 6-hidroxi-hexanóico)	----	10.7	----	9.8	----
% rendimento (peróxido de diciclo-hexilideno)	28.5	11.5	17.6	5.7	6.7
% rendimento (ácido 6-acetoxi-hexanóico)	----	2.3	----	2.7	3.3
% conversão (ciclo-hexanona)	72.7	52.5	55.0	57.7	63.1
% selectividade (ϵ -caprolactona)	60.8	53.3	68.0	68.5	84.2
% selectividade (ácido 6-hidroxi-hexanóico)	----	20.4	----	16.9	----
% selectividade (peróxido de diciclo-hexilideno)	39.2	21.9	32.0	9.9	10.6
% selectividade (ácido 6-acetoxi-hexanóico)	----	4.4	----	4.7	5.2

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

A figura 3.4 representa, de uma maneira mais perceptível, as percentagens de conversão do material de partida e a selectividade de formação de ϵ -caprolactona, nas reacções em que se usou o ácido acético glacial como solvente, ao fim de 24 horas.

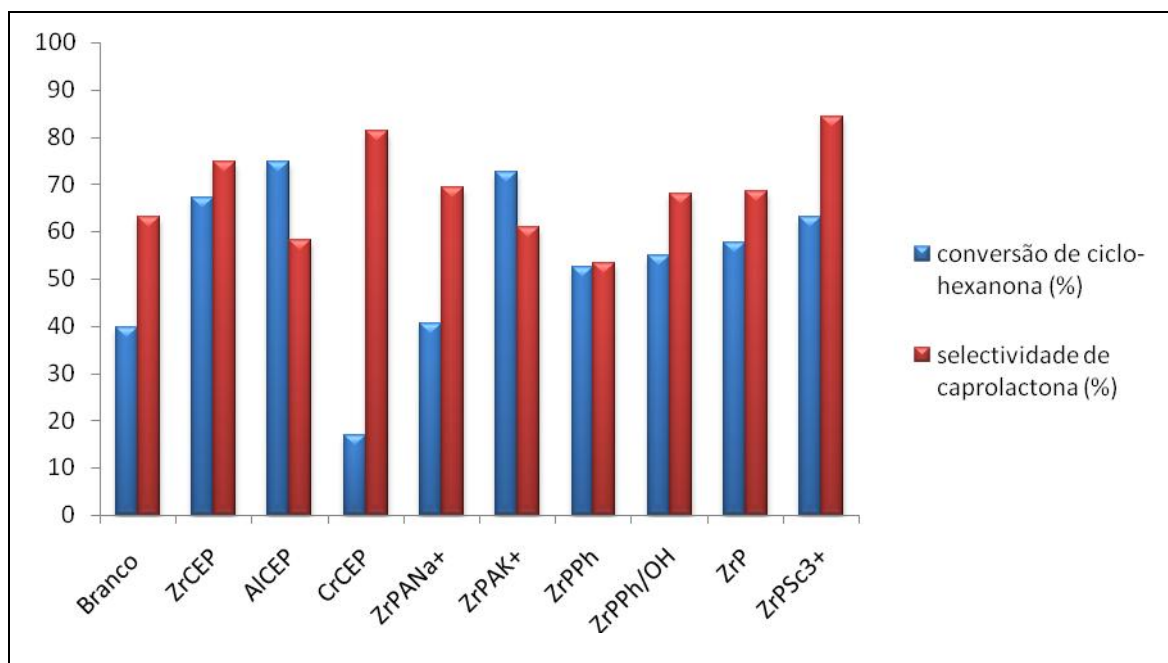
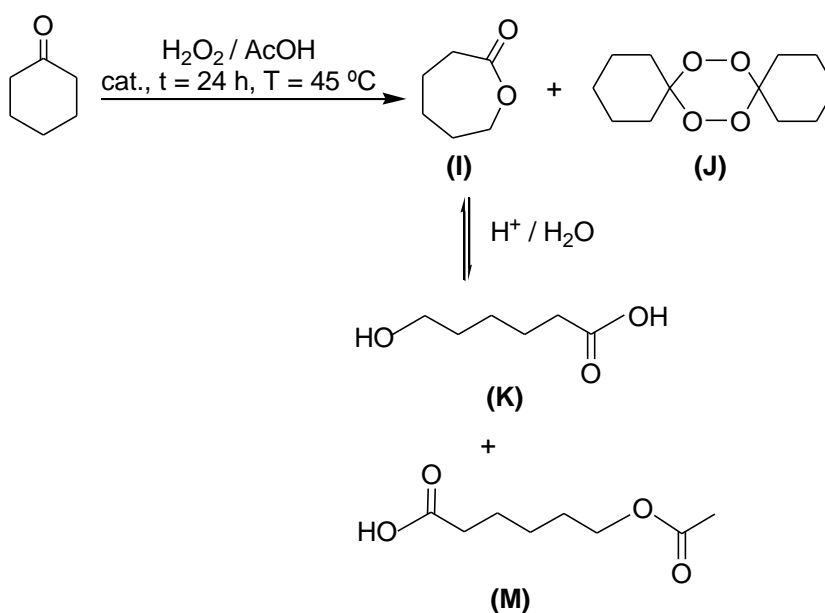


Figura 3.4 Valores de conversão de ciclo-hexanona e selectividade de formação de ϵ -caprolactona na reacção de oxidação em ácido acético, ao fim de 24 horas.

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas anteriores verificou-se que relativamente à oxidação de **ciclo-hexanona** ocorreu a formação de quatro produtos diferentes (esquema 3.9) quando o solvente utilizado foi o ácido acético e de apenas um deles (composto J) com o acetonitrilo.



Esquema 3.9 Produtos formados na oxidação de ciclo-hexanona com H_2O_2 em AcOH .

Capítulo III

Para estabelecer a relação entre cada pico dos cromatogramas de GC e os respectivos produtos procedeu-se a uma correspondência dos tempos de retenção obtidos nas análises de GC e GC-MS e a análise dos espectros de massa obtidos para cada pico.

Quando o solvente utilizado foi AcOH, verificou-se que um dos picos corresponde à ϵ -caprolactona (**I**) porque apresenta um tempo de retenção igual ao tempo de retenção de ϵ -caprolactona adquirida comercialmente. O espectro de massa confirma a estrutura proposta.

No entanto, na presença de solventes ácidos, a ϵ -caprolactona pode hidrolisar e originar subprodutos. Para verificar quais os produtos possíveis que se formam após a clivagem de ϵ -caprolactona, efectuaram-se duas reacções desta à temperatura ambiente, em meio aquoso. Uma delas foi acidificada com ácido clorídrico (HCl) e outra com ácido acético glacial (AcOH). Na reacção em que se usou HCl, obteve-se um único produto, resultante da clivagem de ϵ -caprolactona, correspondente ao ácido 6-hidroxi-hexanóico (**K**). No caso da acidificação com AcOH, obtiveram-se dois produtos, um dos quais com um tempo de retenção igual ao anterior, e o outro com um tempo de retenção superior. Este último corresponde ao ácido 6-acetoxi-hexanóico (**M**), que se forma após a clivagem da ϵ -caprolactona, devido à presença de ácido acético no meio reaccional. Estes dois compostos foram identificados por espectrometria de massa. Também se efectuou uma reacção de oxidação de ϵ -caprolactona com H_2O_2 , usando o ácido acético glacial como solvente. Neste caso também se obtiveram dois picos cromatográficos com tempos de retenção iguais aos obtidos na reacção descrita anteriormente.

Nas reacções com este solvente ainda se obteve um quarto produto (**J**), que corresponde ao peróxido de diciclo-hexilideno, pois em condições acídicas, a ciclo-hexanona pode reagir com duas moléculas de peróxido de hidrogénio dando origem a este composto, que foi identificado por espectrometria de massa.

Relativamente à eficiência dos solventes testados podemos afirmar que:

- ✚ com o ácido acético glacial forma-se além de ϵ -caprolactona, três subprodutos que correspondem ao ácido 6-hidroxi-hexanóico, ácido 6-acetoxi-hexanóico e peróxido de diciclo-hexilideno, sendo os dois primeiros formados após clivagem de ϵ -caprolactona;
- ✚ no caso do acetonitrilo formou-se apenas peróxido de diciclo-hexilideno.

Capítulo III

Relativamente à eficiência dos catalisadores observou-se que:

- ✚ quando se usou ácido acético glacial como solvente e os catalisadores ZrPK^+ e AlCEP verificou-se a maior conversão de ciclo-hexanona;
- ✚ com os catalisadores ZrPSc^{3+} , ZrCEP , ZrPPh/OH e ZrPNa^+ também se registaram conversões elevadas de ciclo-hexanona;
- ✚ o CrCEP foi o catalisador com que se verificou uma menor conversão de ciclo-hexanona, mas apresentou bastante selectividade relativamente à formação de ϵ -caprolactona;
- ✚ apenas com o ZrCEP , ZrPPh e ZrP se formaram os quatro produtos referidos, pois com os restantes ocorreu apenas a formação de ϵ -caprolactona e peróxido de diciclo-hexilideno;
- ✚ a melhor selectividade relativamente à formação de ϵ -caprolactona foi obtida com os catalisadores ZrPSc^{3+} e CrCEP .

Nas tabelas 3.5 e 3.6 estão apresentados os resultados referentes à oxidação de ciclopentanona com H_2O_2 em ácido acético glacial.

Capítulo III

Tabela 3.5 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de ciclopentanona com H_2O_2 e AcOH , usando ZrCEP, AlCEP, CrCEP e ZrPNa^+ como catalisadores^(a).

	Catalisador				
Produtos	Branco	ZrCEP	AlCEP	CrCEP	ZrPNa^+
% rendimento (δ -valerolactona)	35.0	37.8	38.3	----	41.1
% rendimento (ácido 5-hidroxipentanóico)	6.2	2.3	6.8	----	4.8
% rendimento (peróxido de díciclopentilideno)	8.6	1.8	4.2	----	----
% rendimento (ácido 5-acetoxipentanóico)	5.0	5.2	1.7	----	2.6
% conversão (ciclopentanona)	54.8	47.1	51.0	----	48.5
% selectividade (δ -valerolactona)	63.9	80.3	75.1	----	84.7
% selectividade (ácido 5-hidroxipentanóico)	11.3	4.9	13.3	----	9.9
% selectividade (peróxido de díciclopentilideno)	15.7	3.8	8.3	----	----
% selectividade (ácido 5-acetoxipentanóico)	9.1	11.0	3.3	----	5.4

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Capítulo III

Tabela 3.6 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de ciclopentanona com H_2O_2 e AcOH , usando ZrPK^+ , ZrPPh , ZrPPh/OH , ZrP e ZrPSc^{3+} como catalisadores^(a).

Produtos	Catalisador				
	ZrPK^+	ZrPPh	ZrPPh/OH	ZrP	ZrPSc^{3+}
% rendimento (δ-valerolactona)	40.0	27.0	46.9	54.6	50.8
% rendimento (ácido 5-hidroxipentanóico)	8.1	2.6	12.4	7.7	4.8
% rendimento (peróxido de díciclopentilideno)	8.6	1.6	5.1	----	----
% rendimento (ácido 5-acetoxipentanóico)	1.3	6.2	5.3	13.6	9.9
% conversão (ciclopentanona)	58.0	37.4	69.7	75.9	65.5
% selectividade (δ-valerolactona)	69.0	72.2	67.3	71.9	77.6
% selectividade (ácido 5-hidroxipentanóico)	14.0	6.9	17.8	10.1	7.3
% selectividade (peróxido de díciclopentilideno)	14.8	4.3	7.3	----	----
% selectividade (ácido 5-acetoxipentanóico)	2.2	16.6	7.6	18.0	15.1

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

A figura 3.5 representa, de uma maneira mais perceptível, as percentagens de conversão do material de partida e a selectividade de formação de δ-valerolactona, ao fim de 24 horas.

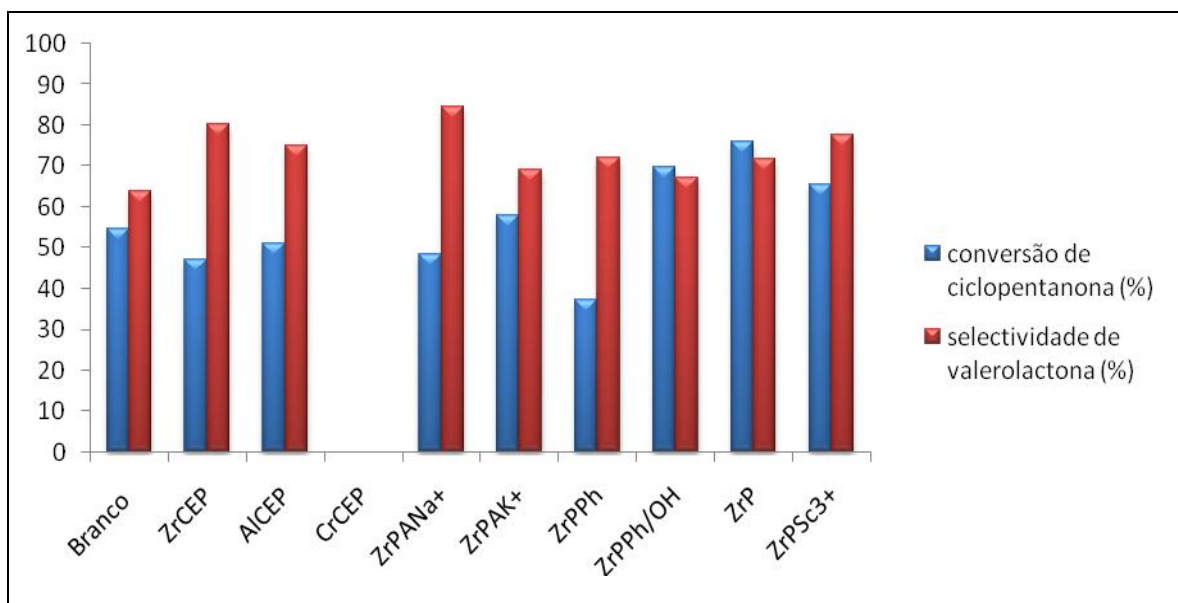
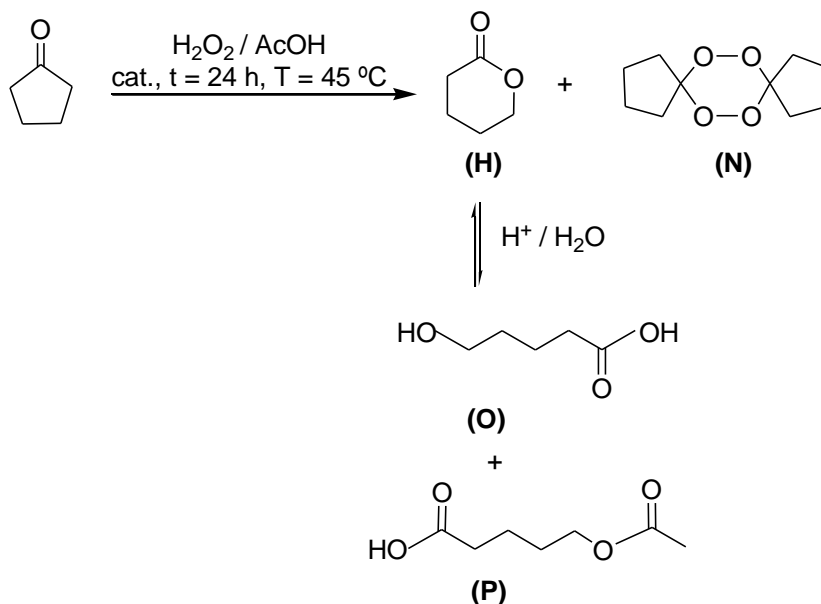


Figura 3.5 Valores de conversão de ciclopentanona e selectividade de formação de δ -valerolactona na reacção de oxidação em ácido acético, ao fim de 24 horas.

Relativamente à oxidação de **ciclopentanona** com CH_3CN não ocorreu formação de quaisquer produtos.

Quando o solvente utilizado foi o AcOH , observou-se a formação de quatro produtos diferentes, de forma idêntica ao caso de ciclo-hexanona (esquema 3.10).



Esquema 3.10 Produtos formados na oxidação de ciclopentanona com H_2O_2 e AcOH .

Capítulo III

Para verificar qual o pico dos cromatogramas corresponde à δ -valerolactona (**H**), procedeu-se a uma análise de GC de uma amostra comercial e verificou-se que os picos cromatográficos possuem o mesmo tempo de retenção. A estrutura de δ -valerolactona foi confirmada por espectrometria de massa. Para verificar quais os produtos possíveis que se formam após a clivagem de δ -valerolactona, efectuaram-se duas reacções desta à temperatura ambiente, em meio aquoso. Uma delas foi acidificada com ácido clorídrico (HCl) e outra com ácido acético glacial (AcOH). Na reacção com HCl obteve-se um único pico cromatográfico, e na reacção com ácido acético verificou-se a existência de um outro pico cromatográfico, com um tempo de retenção distinto do anterior. Assim, o primeiro pico corresponde ao ácido 5-hidroxipentanóico (**O**), e o segundo ao ácido 5-acetoxipentanóico (**P**), ambos obtidos após a clivagem da δ -valerolactona. A estrutura dos produtos (**O**) e (**P**) foi determinada por espectrometria de massa.

O quarto produto corresponde ao peróxido de dicitopentilideno (**N**), que resulta da reacção da ciclopentanona com duas moléculas de peróxido de hidrogénio e cuja estrutura foi determinada por espectrometria de massa.

Só o ácido acético se revelou eficiente para a oxidação de ciclopentanona, nas nossas condições.

Relativamente à eficiência dos catalisadores verificou-se que:

- ✚ os catalisadores ZrP, ZrPPh/OH e ZrPSc³⁺ foram os mais eficientes relativamente à conversão de ciclopentanona;
- ✚ a seguir, para percentagens de conversão intermédias encontram-se o ZrPK⁺, ZrPNa⁺, ZrCEP e AlCEP. Com o ZrPPh a conversão foi um pouco mais baixa, e, com o CrCEP não se obtiveram quaisquer produtos;
- ✚ com o ZrPNa⁺, ZrP e ZrPSc³⁺ não se formou peróxido de dicitopentilideno;
- ✚ todos os catalisadores apresentam boa selectividade relativamente à formação de δ -valerolactona, sendo o ZrPNa⁺ e o ZrCEP os catalisadores mais selectivos relativamente a este produto.

Nas tabelas 3.7 e 3.8 estão apresentados os resultados relativos às reacções de oxidação de R-(-)-carvona com H₂O₂. Estas reacções foram realizadas em ácido acético glacial.

Capítulo III

Tabela 3.7 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de carvona com H_2O_2 e AcOH , usando ZrCEP , AlCEP , CrCEP e ZrPNa^+ como catalisadores^(a).

	Catalisador				
Produtos	Branco	ZrCEP	AlCEP	CrCEP	ZrPNa ⁺
% rendimento (1,2-epoxycarvona)	4.8	4.0	1.3	8.0	0.8
% rendimento (7,8-epoxycarvona)	9.2	9.6	25.3	4.6	26.3
% rendimento (7-acetoxi-8-hidroxi-carvona)	27.1	45.1	----	4.7	----
% conversão (carvona)	41.1	58.7	26.6	17.3	27.1
% selectividade (1,2-epoxycarvona)	11.7	6.8	4.9	46.2	3.0
% selectividade (7,8-epoxycarvona)	22.4	16.4	95.1	26.6	97.0
% selectividade (7-acetoxi-8-hidroxi-carvona)	65.9	76.8	----	27.2	----

^(a) Valores registados ao fim de 6 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Tabela 3.8 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de carvona com H_2O_2 e AcOH , usando ZrPK^+ , ZrPPh , ZrPPh/OH , ZrP e ZrPSc^{3+} como catalisadores^(a).

	Catalisadores			
Produtos	ZrPK ⁺	ZrPPh	ZrPPh/OH	ZrP
% rendimento (1,2-epoxycarvona)	1.0	3.5	4.1	3.8
% rendimento (7,8-epoxycarvona)	34.1	9.0	5.5	9.1
% rendimento (7-acetoxi-8-hidroxi-carvona)	----	23.6	46.9	36.4
% conversão (carvona)	35.1	36.1	56.5	49.3
% selectividade (1,2-epoxycarvona)	2.8	9.7	7.3	7.7
% selectividade (7,8-epoxycarvona)	97.2	24.9	9.7	18.5
% selectividade (7-acetoxi-8-hidroxi-carvona)	----	65.4	83.0	73.8

^(a) Valores registados ao fim de 6 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Capítulo III

A figura 3.6 representa, de um modo mais perceptível, as percentagens de conversão de carvona e a selectividade de formação de 1,2-epoxycarvona e 7,8-epoxycarvona, ao fim de 6 horas de reacção.

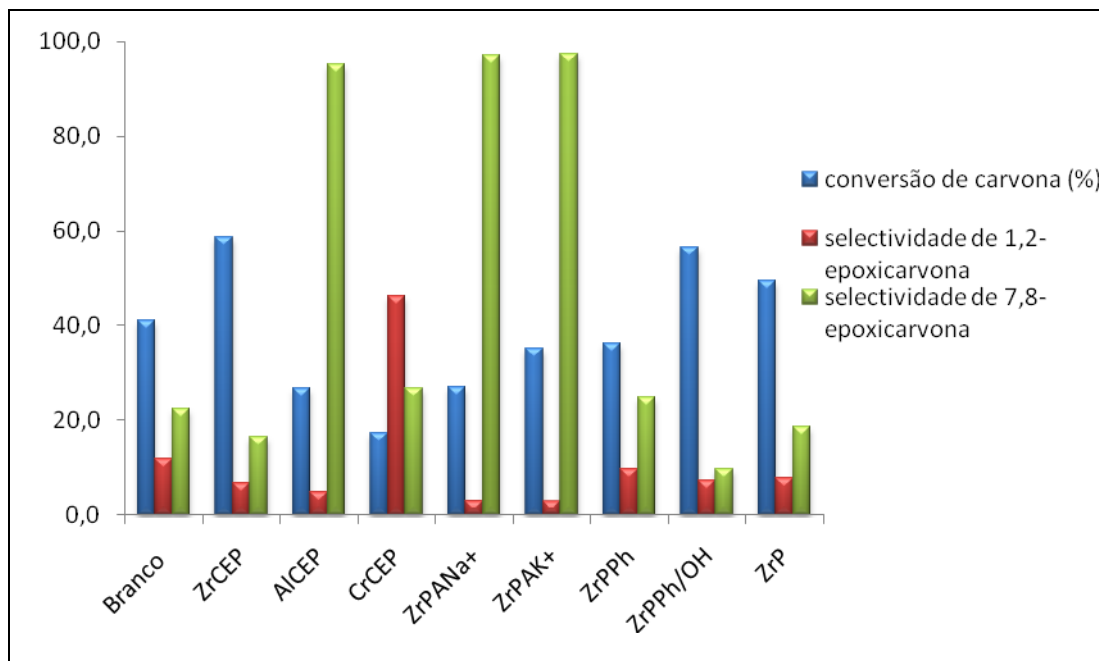
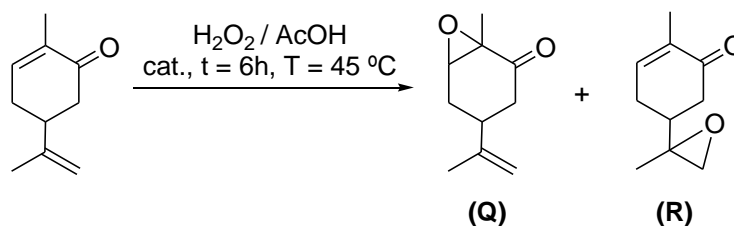


Figura 3.6 Valores de conversão de carvona e selectividade de formação de 1,2-epoxycarvona e 7,8-epoxycarvona na reacção de oxidação de carvona em ácido acético, ao fim de 6 horas.

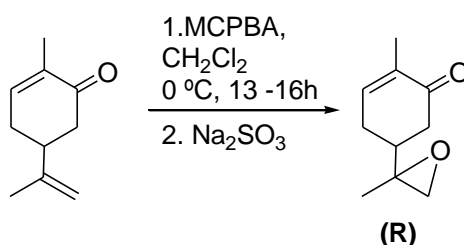
Relativamente à oxidação de carvona, obtiveram-se dois produtos diferentes, a 1,2-epoxycarvona (**Q**) e 7,8-epoxycarvona (**R**) (esquema 3.11), identificados por GC, espectrometria de massa, espectroscopia de infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C . Além destes últimos, ainda se obteve um terceiro produto, que apesar da impossibilidade de o identificar devidamente, irá ser apresentada uma justificação plausível acerca da sua estrutura, com base na interpretação dos resultados obtidos por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C .



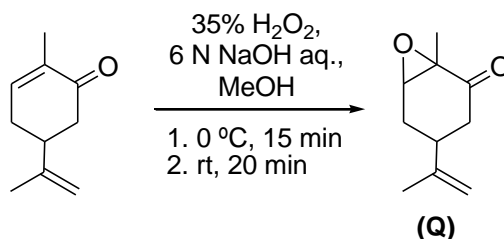
Esquema 3.11 Produtos formados na oxidação de carvona com H_2O_2 e AcOH.

Capítulo III

Para se confirmar a estrutura de **(Q)** e **(R)** estes compostos foram sintetizados de acordo com os procedimentos descritos na literatura [51]. Assim, efectuou-se uma reacção de oxidação de carvona com ácido *meta*-cloroperbenzóico, que originou a formação de **(R)** (esquema 3.12) [51]. Também foi feita uma reacção de oxidação de carvona com H₂O₂ em meio básico (esquema 3.13), e a partir desta obteve-se o epóxido **(Q)** [51]. Para identificar estes produtos procedeu-se à sua análise por espectrometria de massa e comparação com os espectros de massa dos produtos obtidos nas nossas reacções. Deste modo, confirmou-se que o pico cromatográfico correspondente ao epóxido **(Q)** possui um tempo de retenção inferior ao do epóxido **(R)**.



Esquema 3.12 Oxidação de carvona com ácido *meta*-cloroperbenzóico (MCPBA) [51].



Esquema 3.13 Oxidação de carvona com H₂O₂ em meio básico [51].

Os dados de RMN de ¹H do composto **(R)** sugerem uma mistura de diastereómeros na proporção de 1:1.33, como está indicado pelo par de sinais metílicos a 1.32 e 1.33 ppm e outros sinais que também aparecem como duas ressonâncias quase coincidentes. Os sinais dos prótons (CH₂) do grupo isopropenilo que aparecem a δ = 4.76 e 4.81 no espectro de carvona não estão presentes no composto **(R)** o que nos confirma a formação do epóxido na posição 7,8. Pelo espectro de RMN de ¹H de **(Q)** verifica-se que o multipletto correspondente ao próton β da enona presente na carvona a 6.75-6.78 ppm foi deslocado para 3.46 ppm o que indica que a epoxidação ocorreu na posição 1,2. De igual forma, alguns sinais no espectro de RMN de ¹³C aparecem como pares de ressonâncias quase

Capítulo III

coincidentes devido à formação de diastereómeros. Estes dados estão de acordo com os publicados na literatura [51].

Relativamente ao terceiro produto, 7-acetoxi-8-hidroxi-carvona, obtido nas reacções de oxidação de carvona, pensa-se que este corresponde a uma mistura de diastereómeros que resultam da abertura do epóxido (**R**). Neste caso, a identificação foi dificultada devido à decomposição deste composto durante o processo de purificação por cromatografia em placas. A estrutura proposta foi essencialmente baseada nos dados obtidos por RMN de ^1H e ^{13}C . No caso do espectro de RMN de ^{13}C o pico a 171 ppm confirma a presença de um grupo acetoxilo. Os picos a 199.3 – 199.7, 144.2 – 144.9 e 135.3 – 135.4 ppm aparecem como pares de ressonâncias quase coincidentes o que nos confirma a formação de diastereómeros. No caso do espectro de RMN de ^1H o sinal entre 6.73 e 6.80 ppm indica-nos a presença do protão β da enona pelo que o terceiro produto resultou da abertura do grupo oxirano de 7,8-epoxicarvona. O sinal no intervalo de 6.73 a 6.80 ppm aparece na forma de dois duplos dupletos o que nos confirma a hipótese de formação de diastereómeros.

Relativamente à eficiência dos catalisadores utilizados nas reacções de oxidação de carvona verificou-se que:

- ✚ com o catalisador ZrCEP obteve-se a maior conversão de carvona, seguido de ZrPPh/OH;
- ✚ com o catalisador CrCEP registou-se a menor conversão de carvona;
- ✚ relativamente à selectividade de formação dos dois epóxidos, (**Q**) e (**R**), regra geral ocorreu maior formação de (**R**), com excepção da reacção catalisada por CrCEP, com o qual se verificou uma maior formação de (**Q**);
- ✚ com os catalisadores ZrPK^+ , ZrPNa^+ e AlCEP, não ocorreu formação de 7-acetoxi-8-hidroxi-carvona, tendo ocorrido formação apenas dos epóxidos referidos, sendo o produto (**R**) o maioritário;
- ✚ relativamente à formação de 7-acetoxi-8-hidroxi-carvona, com o catalisador ZrPPh/OH verificou-se a maior selectividade, seguindo-se as reacções catalisadas por ZrCEP, ZrP, ZrPPh, e CrCEP.

Capítulo III

Os catalisadores avaliados neste Capítulo possuem características distintas. O ZrP possui propriedades ácidas fortes, devido à acidez de Bronsted dos grupos hidroxilo das intercamadas e à acidez de Lewis dos átomos de zircônio presentes nas camadas. Os resultados obtidos para a determinação da força ácida de ZrP indicam que o número de pontos ácidos na região $3.3 < pK_a < 4.8$ é de 0.124 mmol/g.

No caso de ZrPPh todos os grupos hidroxilos foram substituídos por grupos fenilo e o espaço intercamadas foi aumentado de 7.56 Å (ZrP) para 14.7 Å. Neste caso o número de pontos ácidos na região $3.3 < pK_a < 4.8$ é de 1.07 mmol/g pelo que este catalisador possui propriedades mais ácidas do que o ZrP. O ZrPPh/OH é um catalisador misto, possuindo grupos fenilo e hidroxilo nas intercamadas devendo apresentar características intermédias relativamente aos catalisadores ZrP e ZrPPh.

Nos catalisadores $ZrPNa^+$, $ZrPK^+$ e $ZrPSc^{3+}$ os prótons dos grupos hidroxilos foram substituídos pelos respectivos catiões metálicos, que por possuírem propriedades básicas irão conferir características mais básicas a estes três catalisadores relativamente ao ZrP.

Os catalisadores AlCEP, ZrCEP e CrCEP possuem nas intercamadas grupos carboxilos que sendo mais ácidos do que os grupos hidroxilos presentes nas intercamadas de ZrP irão conferir aos catalisadores referidos propriedades mais ácidas. Relativamente aos catalisadores AlCEP e ZrCEP deveremos ter igualmente em conta as suas estruturas. No caso do AlCEP e como foi referido no Capítulo I (pág. 8 e 9), este apresenta uma estrutura tridimensional, no qual as camadas se encontram ligadas umas às outras por meio de colunas formadas entre os grupos carboxilato das camadas adjacentes. O ZrCEP apresenta uma estrutura em camadas, cuja interacção é estabelecida por meio de ligações por pontes de hidrogénio entre os grupos orgânicos pendentes das camadas adjacentes (Capítulo I, pág. 5 e 6).

De uma forma geral e relativamente aos resultados das Tabelas 3.3 a 3.8 verifica-se que com os catalisadores mais básicos ($ZrPNa^+$, $ZrPK^+$ e $ZrPSc^{3+}$) os principais produtos das reacções efectuadas (ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, 1,2-epoxycarvona e 7,8-epoxycarvona) não sofrem clivagem ácida posterior com a formação de produtos secundários.

Capítulo III

Com os catalisadores mais ácidos (AlCEP, ZrCEP, CrCEP e ZrP) verifica-se uma maior decomposição do principal produto da reacção apesar da selectividade não ser significativamente afectada.

Os catalisadores ZrPPh e ZrPPh/OH por possuírem grupos fenilo nas intercamadas poderão criar um ambiente protector evitando a decomposição posterior dos produtos formados inicialmente, verificando-se uma boa percentagem de selectividade relativamente aos mesmos.

De uma forma geral, os resultados obtidos nas reacções de oxidação efectuadas com os catalisadores foram superiores aos verificados sem qualquer fosfato ou fosfonato metálico. As condições reaccionais **mais básicas** são as mais adequadas para a síntese dos produtos pretendidos.

Capítulo IV

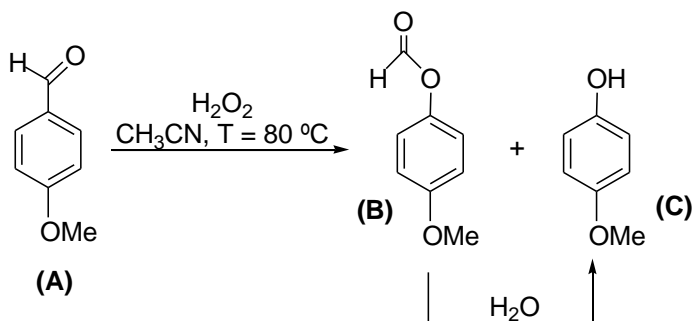
Oxidação de aldeídos aromáticos através de reacções de Baeyer-Villiger usando o peróxido de hidrogénio como oxidante e fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores

4.1 Aldeídos aromáticos como substratos de oxidação

Os fenóis *para*-substituídos, especialmente os derivados 4-alcóxilo, são compostos importantes em química orgânica, uma vez que são intermediários para a síntese de medicamentos, agroquímicos e corantes [52]. Estes compostos são usados como inibidores da polimerização de monómeros vinílicos, como estabilizadores de poliésteres, e também como antioxidantes em alimentos e cosméticos. Além disso, têm demonstrado actividade fisiológica. Os *para*-alcoxifenóis podem ser usados no tratamento de melanomas, uma vez que desactivam a ribonucleótido reductase, inibindo o crescimento de células tumorais. A inibição da ribonucleótido reductase também tem sido aplicada em terapias, nomeadamente no tratamento do vírus da imunodeficiência humana (VIH).

Os *para*-alcoxifenóis podem ser preparados pela monoalquilação de hidroquinona [52]. Contudo, também pode ocorrer di-alquilação, que provoca uma diminuição do rendimento do substrato desejado. Um método alternativo para a síntese de mono-alcóxifenóis inicia-se com a oxidação de Baeyer-Villiger de aldeídos aromáticos, que são facilmente preparados pela reacção de Vilsmeier-Haack de um alcoxibenzeno. A oxidação de Baeyer-Villiger de alcoxibenzaldeídos tem sido intensivamente estudada com *orto*-, *meta*- e *para*-metoxibenzaldeído como modelos de substratos.

A oxidação de Baeyer-Villiger de *para*-metoxibenzaldeído (**A**) com H_2O_2 , usando como catalisador o zeólito Sn-beta a uma temperatura de 80 °C, em acetonitrilo, durante 7h, ocorre com uma conversão de 56%, e os produtos formados são o formato de *para*-metoxifenilo (**B**) e o *para*-metoxifenol (**C**) [52]. Neste caso, o produto primário é o éster (formato de *para*-metoxifenilo). Quando existe água no meio reaccional, o éster sofre hidrólise com a formação do fenol correspondente (*para*-metoxifenol) (esquema 4.1).

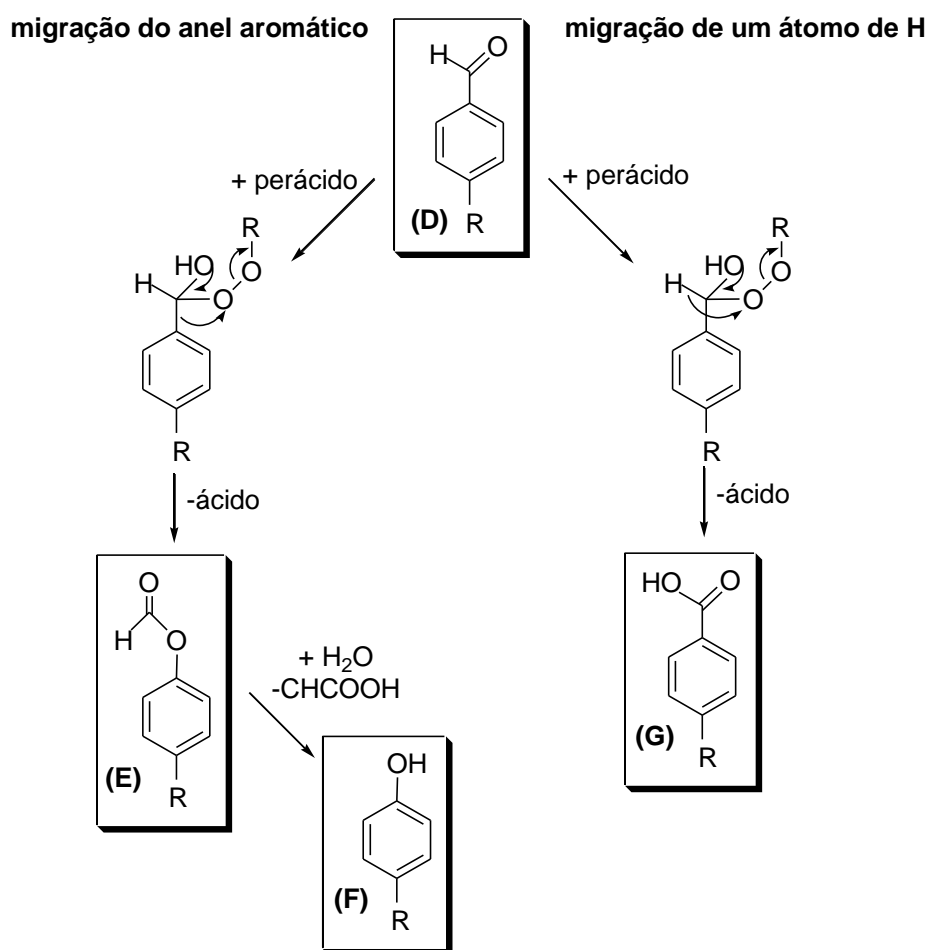


Esquema 4.1 Oxidação de Baeyer-Villiger de *para*-metoxibenzaldeído com H_2O_2 , em acetonitrilo [52].

Capítulo IV

A oxidação de Baeyer-Villiger de *meta*-metoxibenzaldeído origina predominantemente o ácido *meta*-metoxibenzóico, uma vez que o grupo metoxilo na posição *meta* não favorece a migração da parte aromática da molécula [52].

No esquema 4.2 estão representadas as transformações relativas à oxidação de Baeyer-Villiger de aldeídos aromáticos [52]. Como já foi referido, pode ocorrer formação do éster, que posteriormente se converte no respectivo fenol, ou então, pode ocorrer a formação do ácido carboxílico correspondente. Verifica-se que, nos aductos de Criegee formados, quando ocorre migração do anel aromático, ocorre a formação do éster (**E**), que é hidrolisado no fenol (**F**). Quando, nesses mesmos aductos, ocorre migração de um átomo de H, ocorre a formação do ácido carboxílico correspondente (**G**).

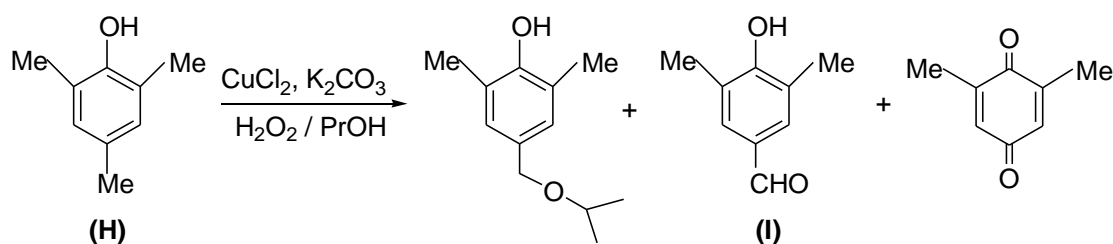


Esquema 4.2 Reacção de Baeyer-Villiger de aldeídos aromáticos [52].

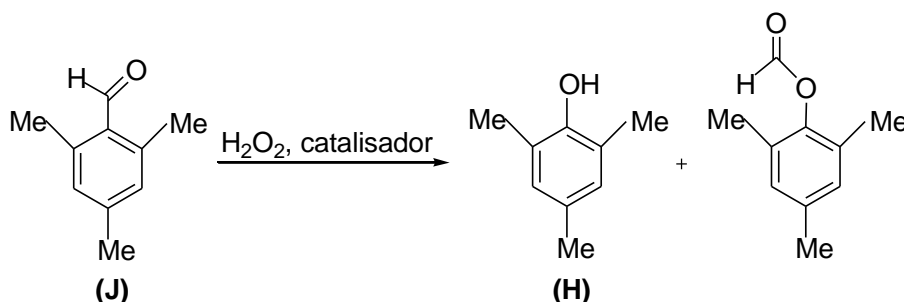
O uso de 4-hidroxibenzaldeídos substituídos como intermediários nas indústrias farmacêuticas, de perfumes, corantes e agroquímicas continua a levantar interesse para que

Capítulo IV

se encontrem rotas de síntese mais práticas e eficazes para a sua produção [53]. Por exemplo, o 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído (**I**), usado na síntese de agentes com propriedades preventivas relativamente a doenças oncológicas, pode ser sintetizado pela oxidação de 2,4,6-trimetilfenol (mesitol) (**H**) (esquema 4.3) [53]. Este último, por sua vez pode ser formado pela reacção de Baeyer-Villiger de 2,4,6-trimetilbenzaldeído (**J**) (esquema 4.4). Nesta reacção, além do correspondente fenol também se forma o éster correspondente.

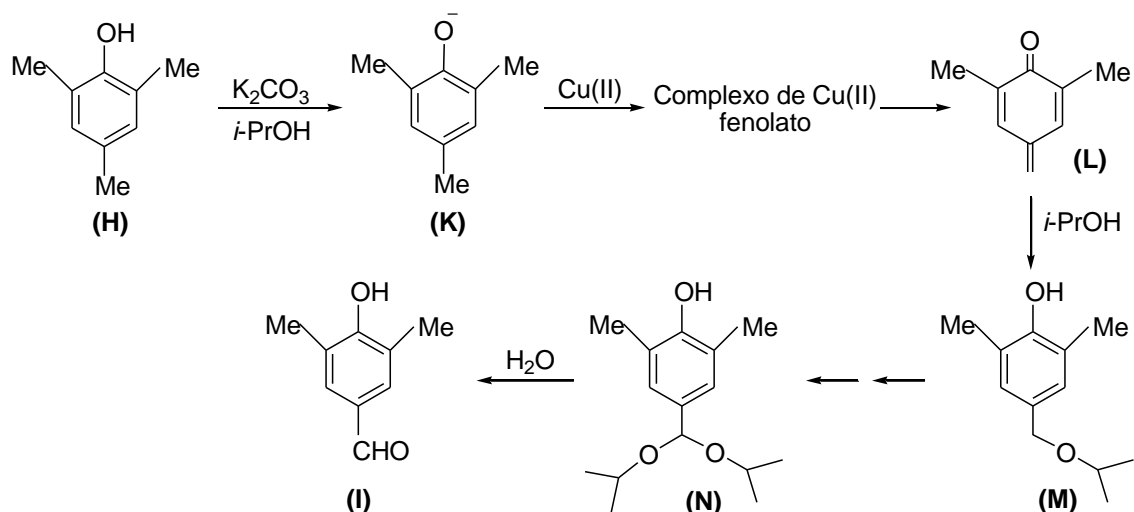


Esquema 4.3 Síntese de 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído a partir da oxidação de 2,4,6-trimetilfenol [53].



Esquema 4.4 Oxidação de Baeyer-Villiger do 2,4,6-trimetilbenzaldeído.

No esquema 4.5 está representado o percurso provável para a formação de 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído (**I**) [53]. O 2,4,6-trimetilfenol (**H**) é convertido no anião fenolato (**K**) correspondente sob condições alcalinas (K_2CO_3). O complexo de cobre fenolato é formado através da reacção do anião (**K**) com CuCl_2 . Como resultado desta complexação, os prótons *para*-benzílicos são activados, ocorrendo a formação de 2,6-dimetil-4-metilidenociclo-hexa-2,5-dien-1-ona (**L**). A adição nucleofílica de *i*-PrOH a (**L**) conduz à formação do intermediário (**M**). A adição de outra molécula de *i*-PrOH da mesma forma leva à formação do acetal (**N**) (intermediário), que após hidrólise origina o 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído (**I**).



Esquema 4.5 Mecanismo proposto para a formação de 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído 10 [53].

4.2 Apresentação e discussão de resultados

Nesta secção são apresentados os resultados dos rendimentos dos produtos obtidos nas reacções de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, *meta*-metoxibenzaldeído e 2,4,6-trimetilbenzaldeído, assim como as respectivas selectividades e a percentagem de conversão dos reagentes de partida. Todos esses resultados foram calculados a partir dos dados obtidos directamente dos cromatogramas de GC.

Nas tabelas 4.1 e 4.2 estão apresentados os resultados referentes à oxidação de *para*-metoxibenzaldeído com H_2O_2 em ácido acético glacial.

Capítulo IV

Tabela 4.1 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de *para*-metoxibenzaldeído com H₂O₂ e AcOH, usando ZrCEP, AlCEP, CrCEP e ZrPNa⁺ como catalisadores^(a).

	Catalisador				
Produtos	Branco	ZrCEP	AlCEP	CrCEP	ZrPNa ⁺
% rendimento (4-metoxifenol)	----	51.7	77.0	----	91.3
% rendimento (formato de <i>p</i> -metoxifenilo)	74.7	45.2	16.0	59.8	----
% conversão (<i>p</i> -metoxibenzaldeído)	74.7	96.9	93.0	59.8	91.3
% selectividade (<i>p</i> -metoxifenol)	----	53.4	82.8	----	100
% selectividade (formato de <i>p</i> -metoxifenilo)	100	46.6	17.2	100	----

^(a) Valores registados ao fim de 6 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Tabela 4.2 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de *para*-metoxibenzaldeído com H₂O₂ e AcOH, usando ZrPK⁺, ZrPPh, ZrPPh/OH, ZrP e ZrPSc³⁺ como catalisadores^(a).

	Catalisador				
Produtos	ZrPK ⁺	ZrPPh	ZrPPh/OH	ZrP	ZrPSc ³⁺
% rendimento (4-metoxifenol)	90.1	97.5	54.4	62.5	75.0
% rendimento (formato de <i>p</i> -metoxifenilo)	----	----	36.5	30.2	25.0
% conversão (<i>p</i> -metoxibenzaldeído)	90.1	97.5	90.9	92.7	100
% selectividade (<i>p</i> -metoxifenol)	100	100	59.8	67.4	75.0
% selectividade (formato de <i>p</i> -metoxifenilo)	----	----	40.2	32.6	25.0

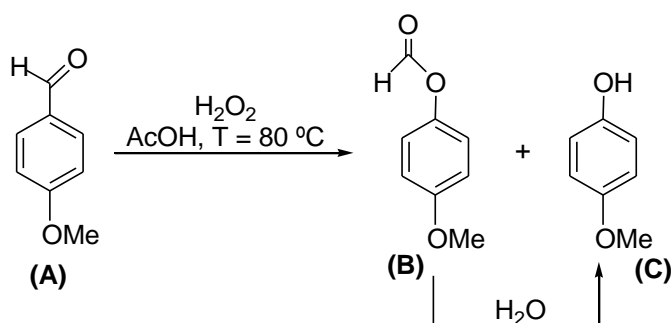
^(a) Valores registados ao fim de 6 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Nas reacções de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído (*para*-anisalaldeído) ocorreu formação de dois produtos diferentes: o formato de *para*-metoxifenilo (**B**) e o *para*-metoxifenol (**C**). O *para*-metoxifenol foi identificado por comparação do tempo de

Capítulo IV

retenção em GC de uma amostra comercial e por espectrometria de massa. O formato de *para*-metoxifenilo foi identificado por espectrometria de massa. O *para*-metoxifenol forma-se a partir do primeiro, pois ao longo das reacções ocorre conversão do formato de *para*-metoxifenilo no fenol correspondente (esquema 4.6).

Ao fim de 24 horas de reacção ocorreu conversão total de (B) em (C), em todas as reacções.



Esquema 4.6 Oxidação de *para*-metoxibenzaldeído com H_2O_2 e AcOH .

A evolução destas reacções no decorrer das 6 horas pode ser visualizada nos gráficos a seguir apresentados.

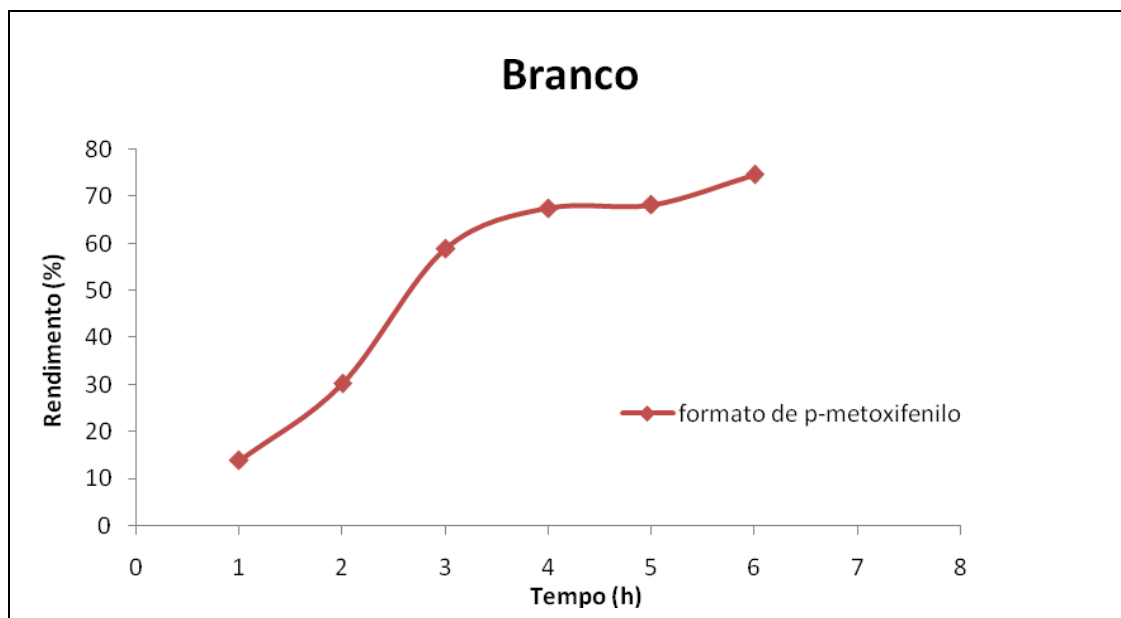


Figura 4.1 Variação do rendimento do produto obtido na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, sem catalisador, durante 6 horas.

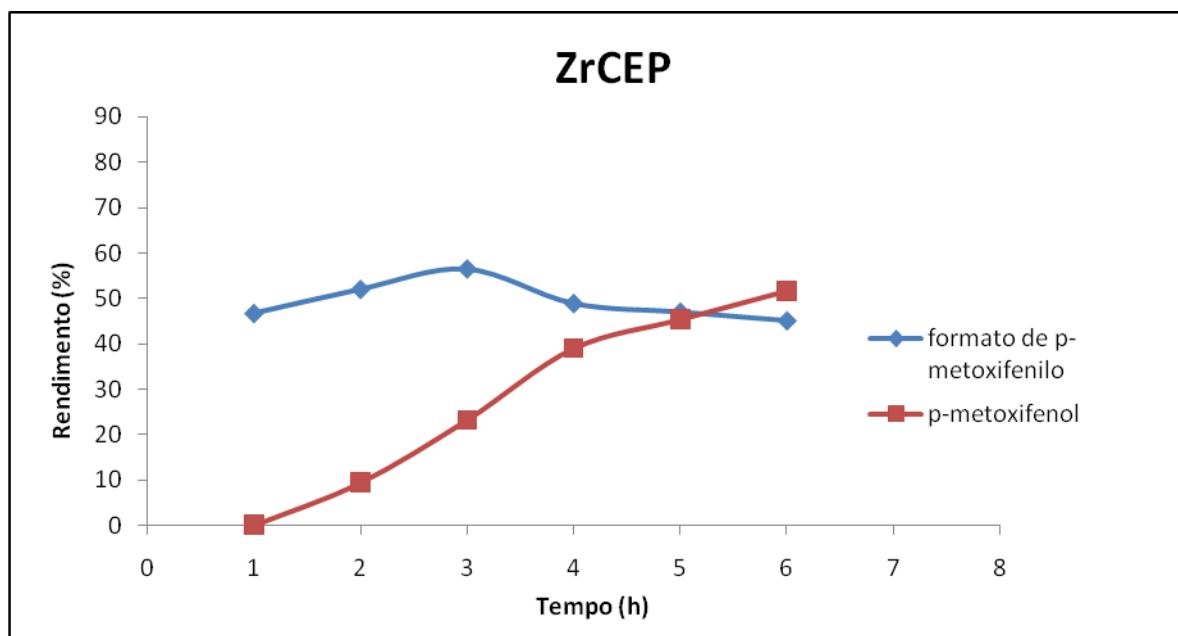


Figura 4.2 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo ZrCEP, durante 6 horas.

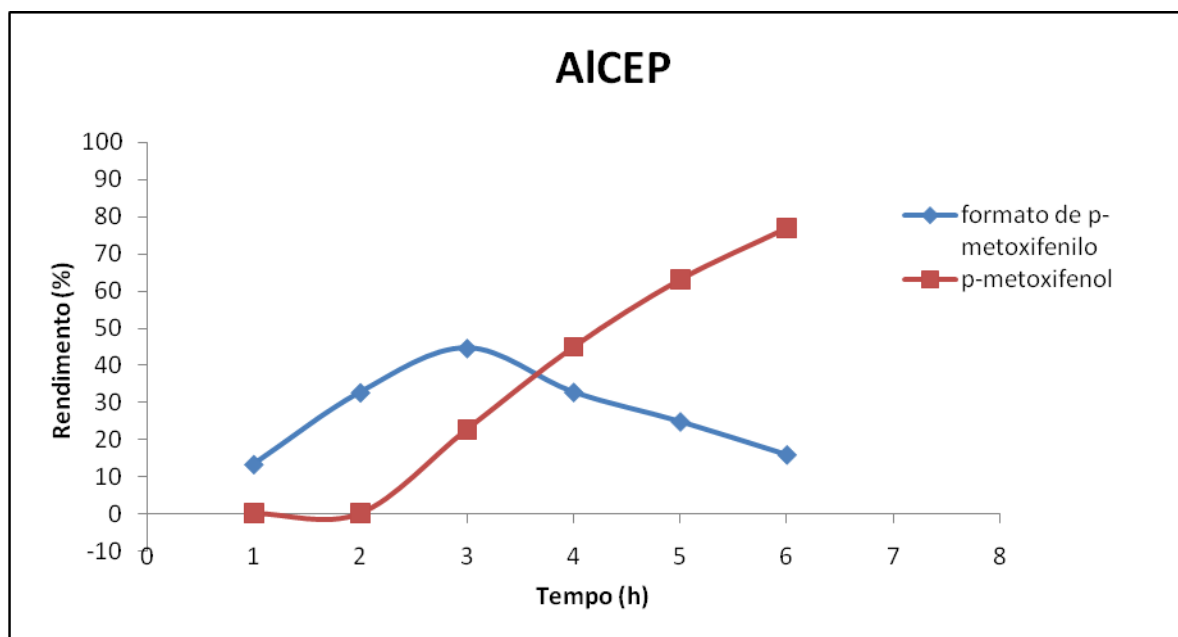


Figura 4.3 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo AlCEP, durante 6 horas.

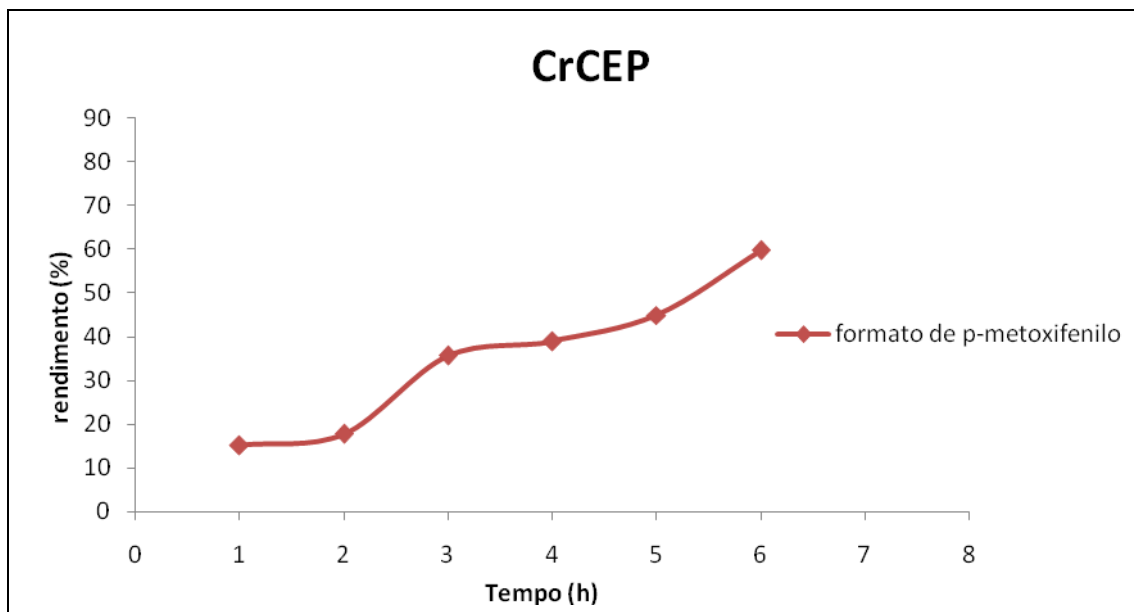


Figura 4.4 Variação do rendimento do produto obtido na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo CrCEP, durante 6 horas.

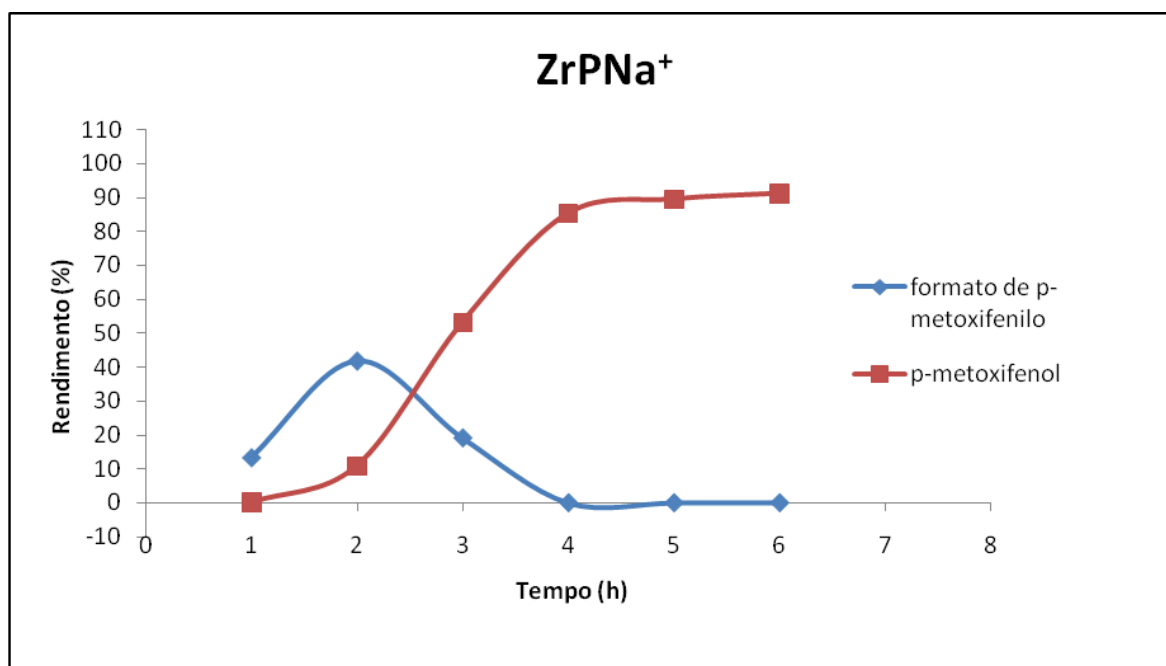


Figura 4.5 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo ZrPNa⁺, durante 6 horas.

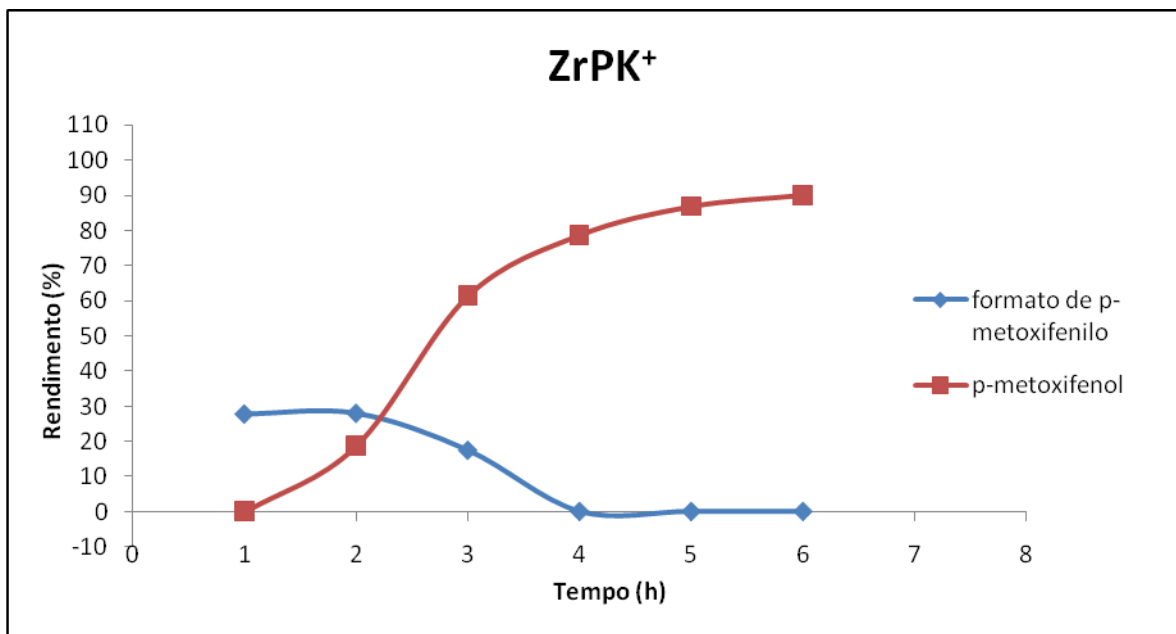


Figura 4.6 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo ZrPK⁺, durante 6 horas.

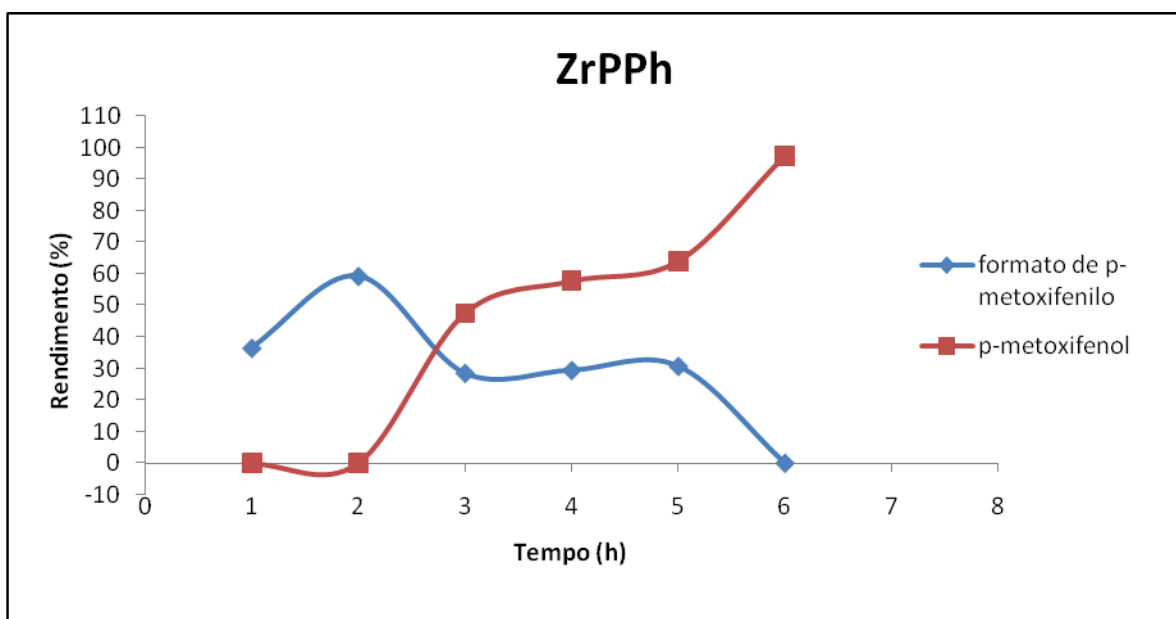


Figura 4.7 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo ZrPPh, durante 6 horas.

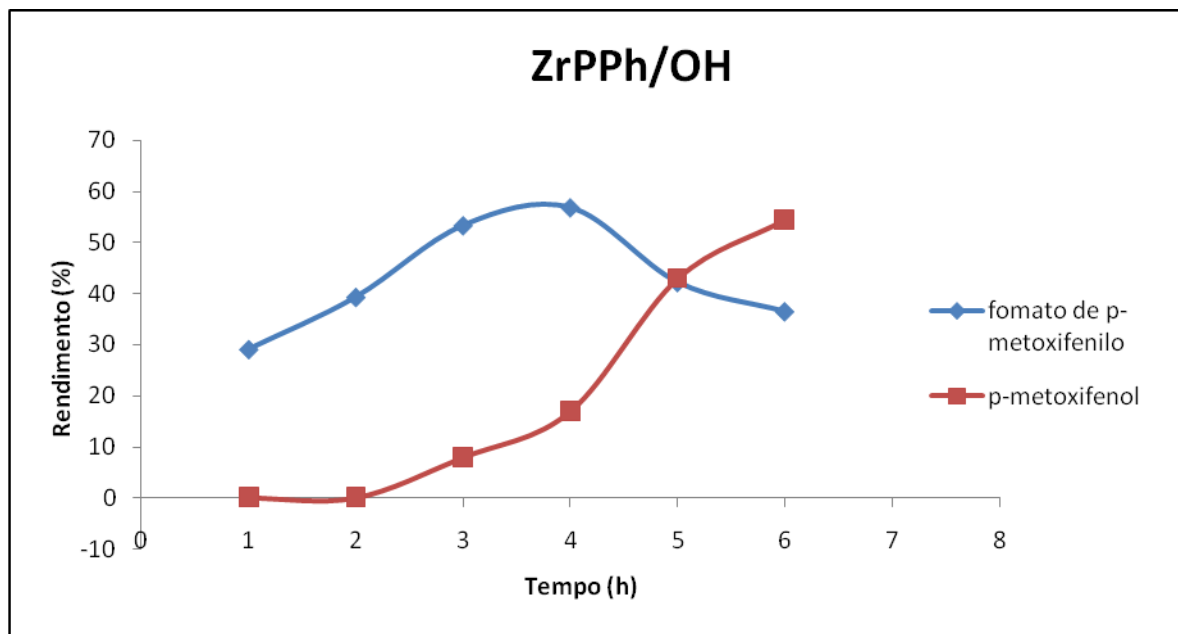


Figura 4.8 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo ZrPPh/OH, durante 6 horas.

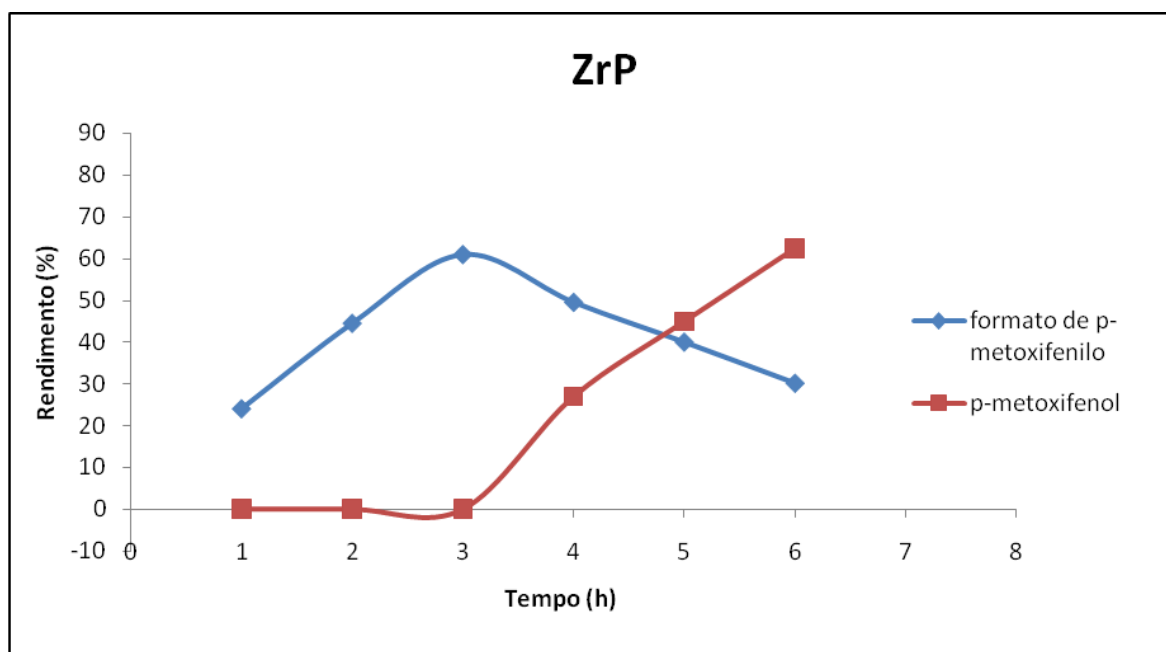


Figura 4.9 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo α -ZrP, durante 6 horas.

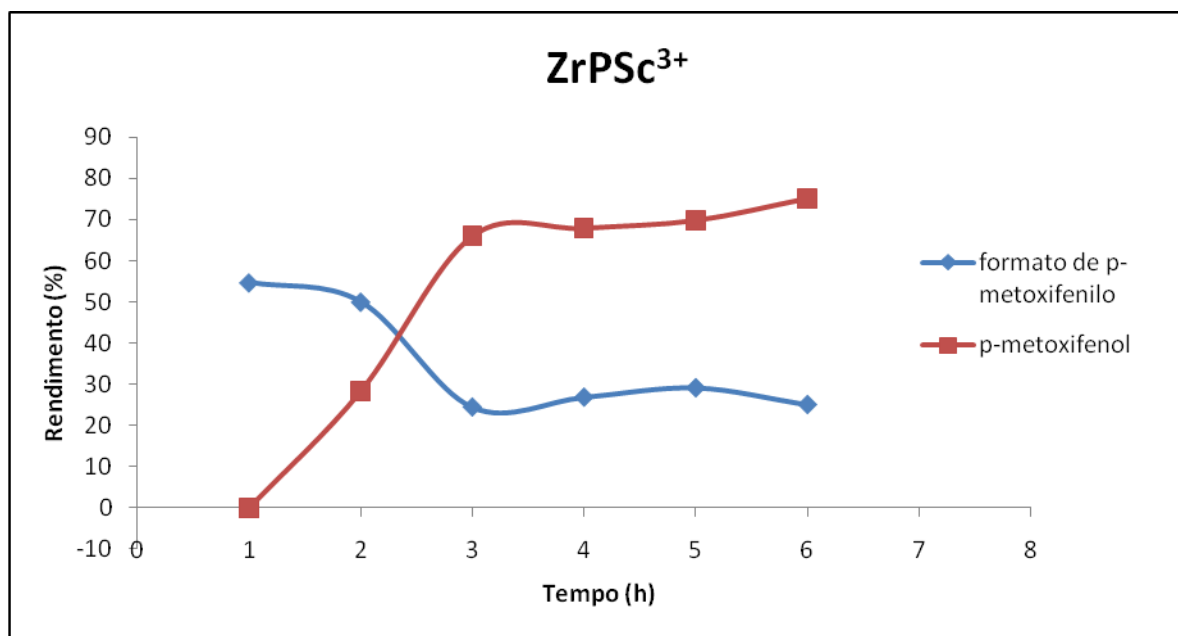


Figura 4.10 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, catalisada pelo ZrPSc^{3+} , durante 6 horas.

Relativamente à eficiência dos catalisadores ao fim de 6 horas de reacção observou-se que:

- ✚ o ZrPSc^{3+} é o mais eficiente, pois a conversão do substrato de partida foi total;
- ✚ a seguir a este encontram-se o ZrPPh e ZrCEP , embora no geral com todos os catalisadores se verifique uma elevada conversão de *para*-metoxibenzaldeído, excepto com o CrCEP ;
- ✚ o ZrPNa^+ é altamente selectivo relativamente à formação de formato de *para*-metoxifenilo, único produto com este catalisador;
- ✚ com o CrCEP forma-se única e exclusivamente formato de *para*-metoxifenilo;
- ✚ o ZrPNa^+ , ZrPK^+ e o ZrPPh são altamente selectivos na formação de 4-metoxifenol, formando-se única e exclusivamente este produto;
- ✚ o ZrP , AlCEP e ZrPSc^{3+} apresentam selectividade elevada na formação de 4-metoxifenol, embora ao fim das 6 horas de reacção se verificar ainda algum formato por reagir.

Capítulo IV

Nas tabelas 4.3 e 4.4 estão apresentados os resultados relativos às reacções de oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído com H₂O₂ em ácido acético glacial, ao fim de 24 horas.

Tabela 4.3 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído com H₂O₂ e AcOH, usando ZrCEP, AlCEP, CrCEP e ZrPNa⁺ como catalisadores^(a).

	Catalisador				
Produtos	Branco	ZrCEP	AlCEP	CrCEP	ZrPNa ⁺
% rendimento (ácido 3-metoxibenzóico)	85.0	61.9	71.0	25.7	94.8
% conversão (<i>m</i> -metoxibenzaldeído)	85.0	61.9	71.0	25.7	94.8
% selectividade (ácido <i>m</i> -metoxibenzóico)	100	100	100	100	100

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Tabela 4.4 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído com H₂O₂ e AcOH, usando ZrPK⁺, ZrPPh, ZrPPh/OH, ZrP e ZrPSc³⁺ como catalisadores^(a).

	Catalisador				
Produtos	ZrPK ⁺	ZrPPh	ZrPPh/OH	ZrP	ZrPSc ³⁺
% rendimento (ácido 3-metoxibenzóico)	100	86.3	95.3	85.6	95.7
% conversão (<i>m</i> -metoxibenzaldeído)	100	86.3	95.3	85.6	95.7
% selectividade (ácido <i>m</i> -metoxibenzóico)	100	100	100	100	100

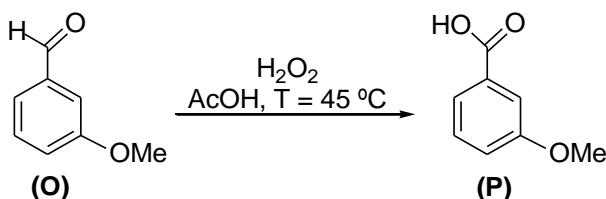
^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Ao fim de 6 horas de reacção, verificou-se que ainda havia uma grande quantidade de substracto por reagir.

Relativamente às reacções de oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído (O), verificou-se a formação de um único produto. Este produto corresponde ao ácido meta-

Capítulo IV

metoxibenzóico (**P**) (esquema 4.6). Este composto foi identificado por espectrometria de massa.



Esquema 4.6 Oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído com H_2O_2 e AcOH .

Relativamente à eficiência dos catalisadores, verificou-se que:

- ✚ o mais eficiente foi o ZrPK^+ , seguido de ZrPSc^{3+} , ZrPPh/OH e ZrPNa^+ , o que significa que os catalisadores de carácter básico e o catalisador de carácter misto são os que apresentam maior eficiência relativamente à conversão deste substrato;
- ✚ o ZrP e ZrPPh apresentam conversões de substrato elevadas, embora mais baixas que os anteriores, enquanto que o AlCEP e ZrCEP , que são de carácter mais ácido, apresentam eficiência média;
- ✚ o CrCEP , também ácido, é o catalisador menos eficiente de todos.

Pelos dados anteriores verificou-se que no caso das reacções com o *para*-metoxibenzaldeído ocorreu formação do formato e fenol correspondentes, enquanto que no caso de *meta*-metoxibenzaldeído ocorreu formação do respectivo ácido carboxílico. Uma possível explicação para esta ocorrência é o facto de, no caso deste último substrato, o substituinte metoxilo na posição *meta* não favorecer a migração da parte aromática da molécula, ocorrendo apenas migração de um hidreto, enquanto que no caso do *para*-metoxibenzaldeído, o grupo substituinte em *para*, favorece a formação de um aducto de Criegee, no qual ocorre migração do anel aromático, com formação dos respectivos formato e fenol. Esta explicação encontra-se descrita com mais detalhe na secção 4.1 (esquema 4.2).

Nas tabelas 4.5 e 4.6 estão apresentados os resultados relativos às reacções de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzalaldeído com H_2O_2 em ácido acético glacial.

Capítulo IV

Tabela 4.5 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído com H_2O_2 e AcOH , usando ZrCEP , AlCEP , CrCEP e ZrPNa^+ como catalisadores^(a).

Produtos	Catalisador				
	Branco	ZrCEP	AlCEP	CrCEP	ZrPNa ⁺
% rendimento (2,4,6-trimetilfenol)	9.7	21.6	21.0	27.0	34.7
% rendimento (formato de 2,4,6-trimetilfenilo)	90.3	78.4	79.0	73.0	65.3
% conversão (2,4,6-trimetilbenzaldeído)	100	100	100	100	100
% selectividade (2,4,6-trimetilfenol)	9.7	21.6	21.0	27.0	34.7
% selectividade (formato de 2,4,6-trimetilfenilo)	90.3	78.4	79.0	73.0	65.3

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

Tabela 4.6 Valores relativos à percentagem de rendimento e selectividade dos produtos obtidos na oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído com H_2O_2 e AcOH , usando ZrPK^+ , ZrPPh , ZrPPh/OH e ZrP como catalisadores^(a).

Produtos	Catalisador			
	ZrPK ⁺	ZrPPh	ZrPPh/OH	ZrP
% rendimento (2,4,6-trimetilfenol)	29.3	24.9	5.4	13.5
% rendimento (formato de 2,4,6-trimetilfenilo)	70.7	75.1	94.6	86.5
% conversão (2,4,6-trimetilbenzaldeído)	100	100	100	100
% selectividade (2,4,6-trimetilfenol)	29.3	24.9	5.4	13.5
% selectividade (formato de 2,4,6-trimetilfenilo)	70.7	75.1	94.6	86.5

^(a) Valores registados ao fim de 24 horas de reacção. As condições reaccionais estão descritas na secção experimental.

A figura 4.12 representa, de uma maneira mais perceptível, as percentagens de conversão do material de partida e a selectividade de formação de 2,4,6-trimetilfenol e

Capítulo IV

formato de 2,4,6-trimetilfenilo, nas reacções em que se usou o ácido acético glacial como solvente, ao fim de 24 horas.

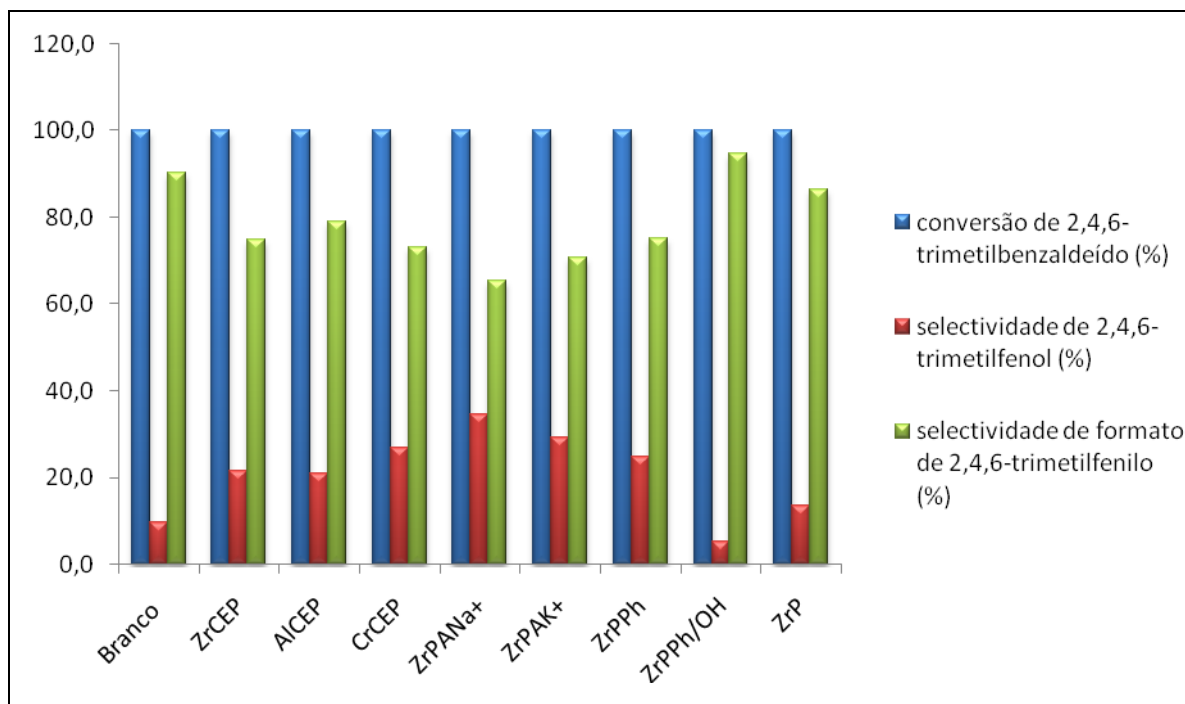
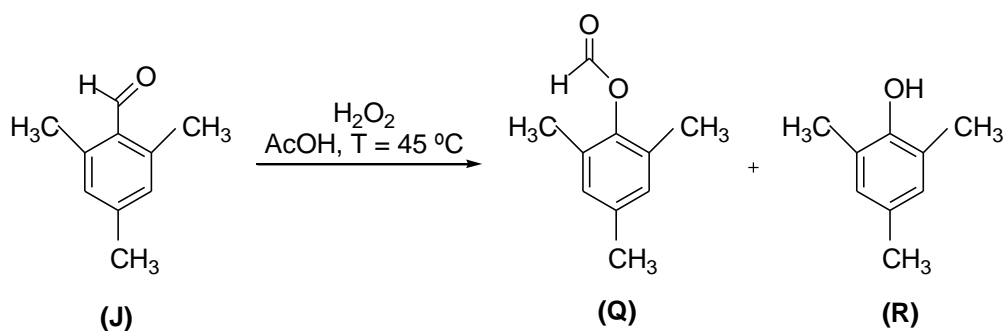


Figura 4.12 Valores de conversão de 2,4,6-trimetilbenzaldeído e selectividade de formação de 2,4,6-trimetilfenol e formato de 2,4,6-trimetilbenzaldeído na reacção de oxidação em ácido acético, ao fim de 24 horas.

Nas reacções de oxidação de **2,4,6-trimetilbenzaldeído (J)** formaram-se dois produtos diferentes: formato de 2,4,6-trimetilfenilo (**Q**) e o 2,4,6-trimetilfenol (**R**). Estes produtos foram identificados por espectrometria de massa. No esquema 4.7 está representada a reacção química correspondente.



Esquema 4.7 Oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído com H_2O_2 e AcOH .

Capítulo IV

A evolução destas reacções no decorrer de 6 horas pode ser visualizada nos gráficos a seguir apresentados.

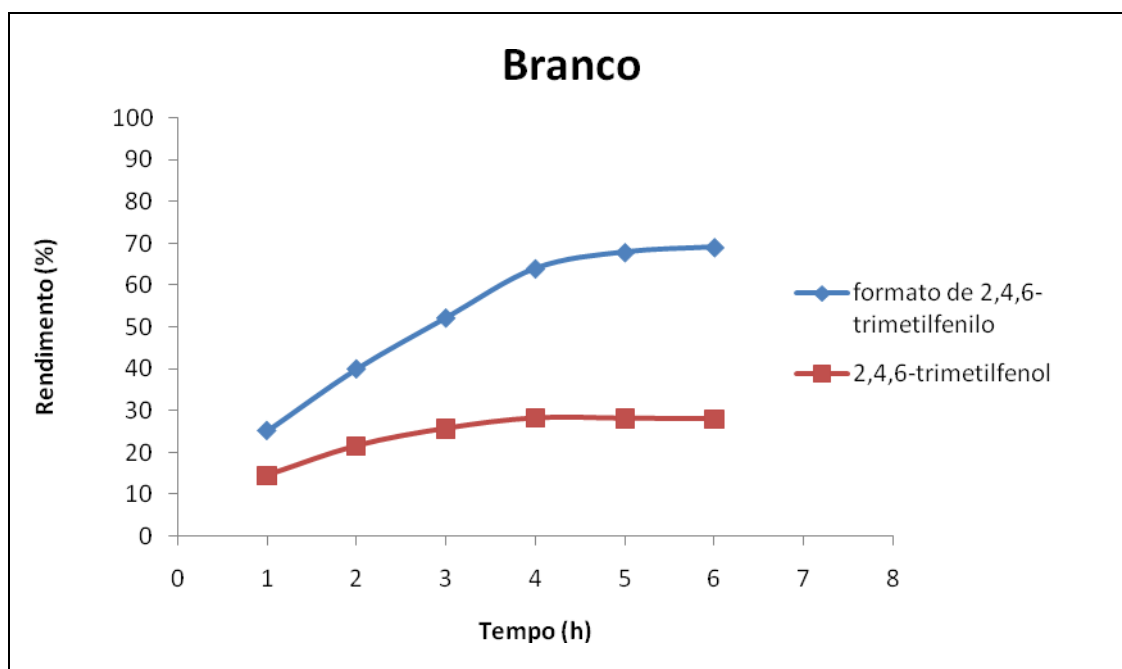


Figura 4.13 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, sem catalisador, durante 6 horas.

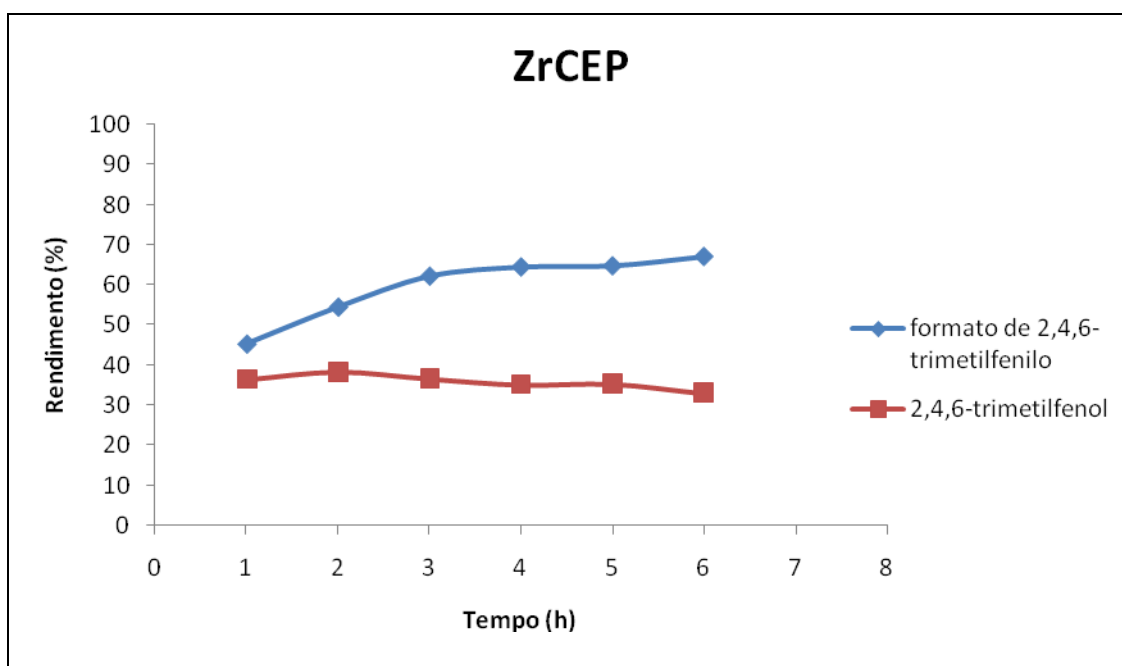


Figura 4.14 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, catalisada pelo ZrCEP, durante 6 horas.

Capítulo IV

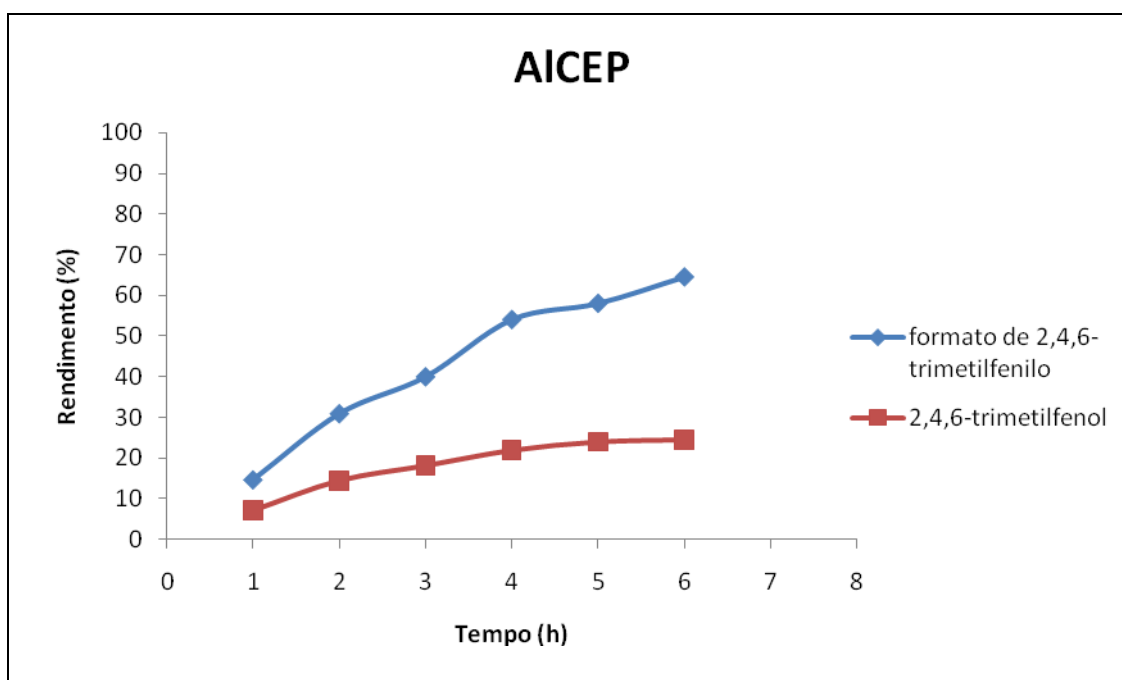


Figura 4.15 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, catalisada pelo AlCEP, durante 6 horas.

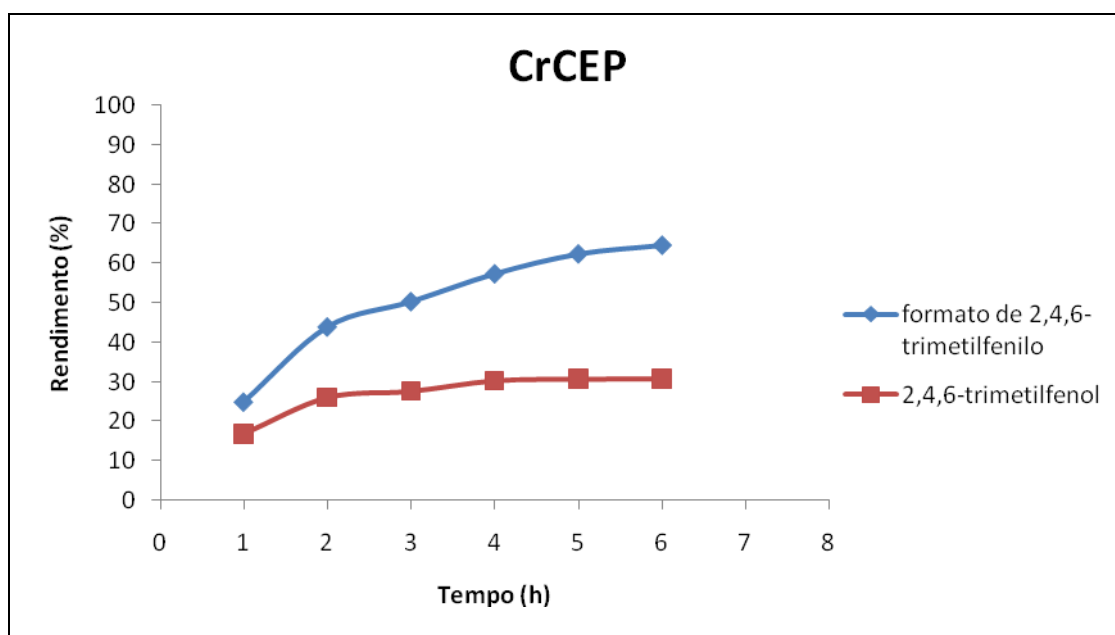


Figura 4.16 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, catalisada pelo CrCEP, durante 6 horas.

Capítulo IV

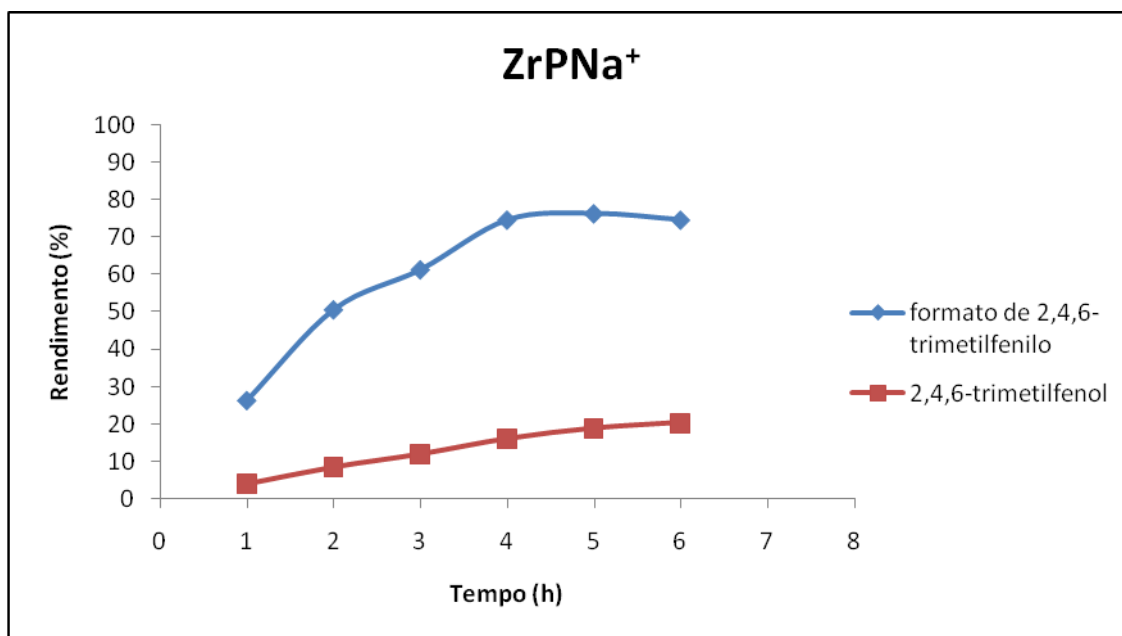


Figura 4.17 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, catalisada pelo ZrPNa^+ , durante 6 horas.

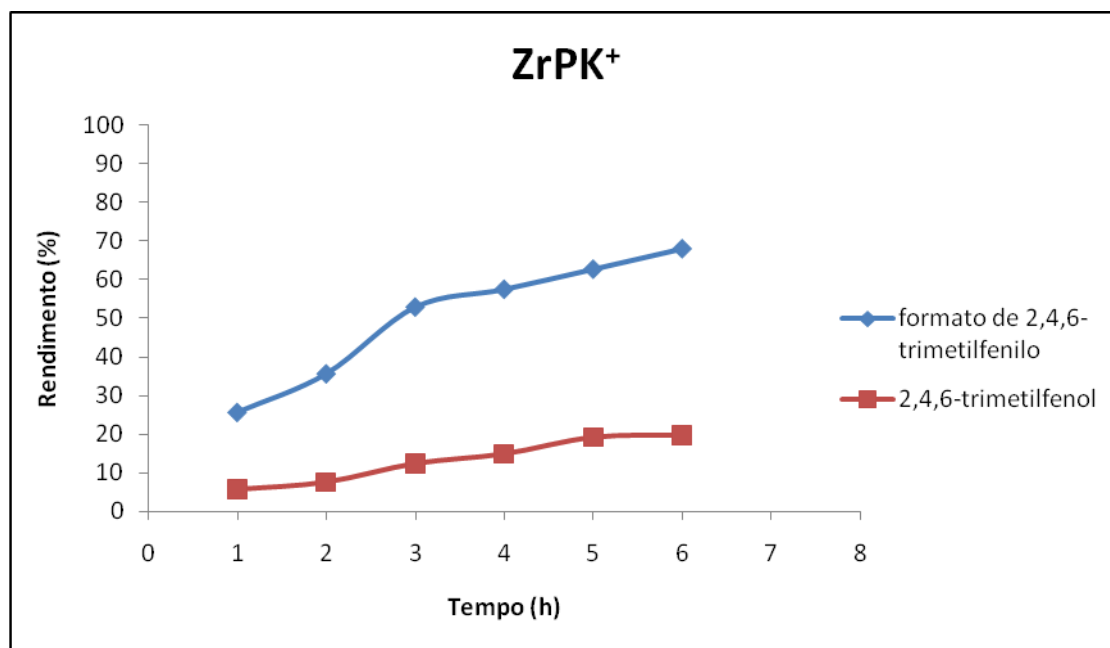


Figura 4.18 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, catalisada pelo ZrPK^+ , durante 6 horas.

Capítulo IV

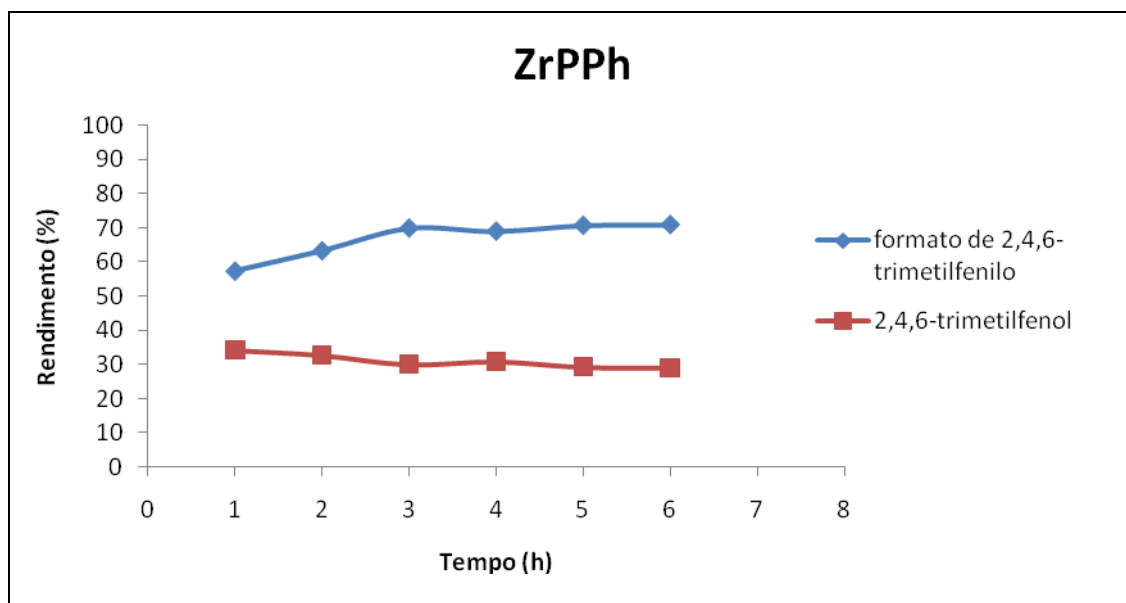


Figura 4.19 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, catalisada pelo ZrPPh, durante 6 horas.

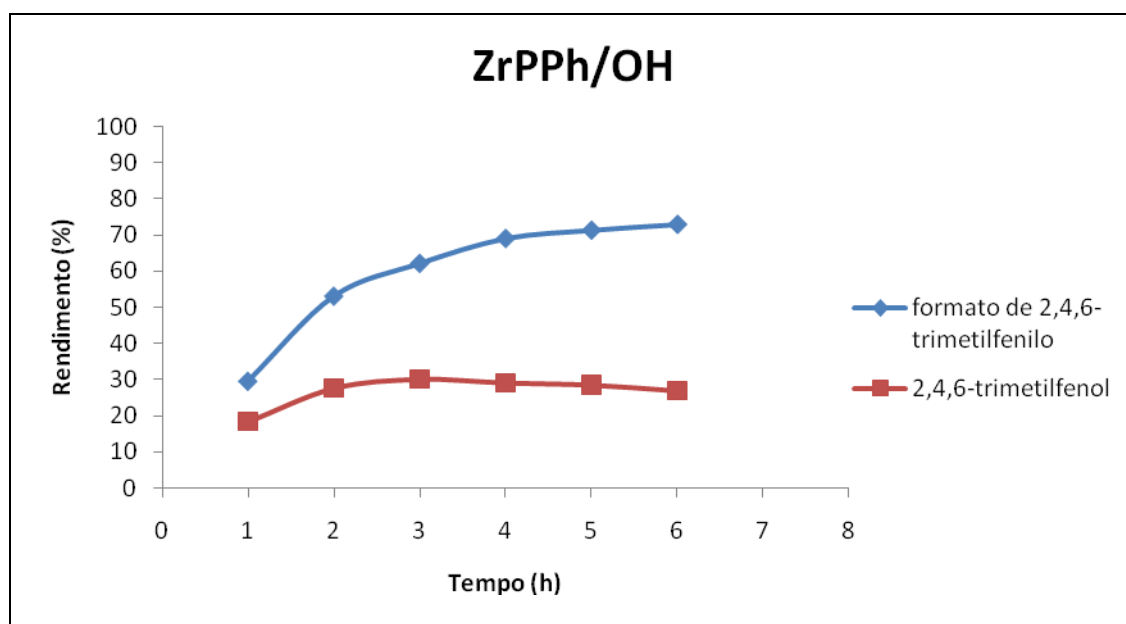


Figura 4.20 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, catalisada pelo ZrPPh/OH, durante 6 horas.

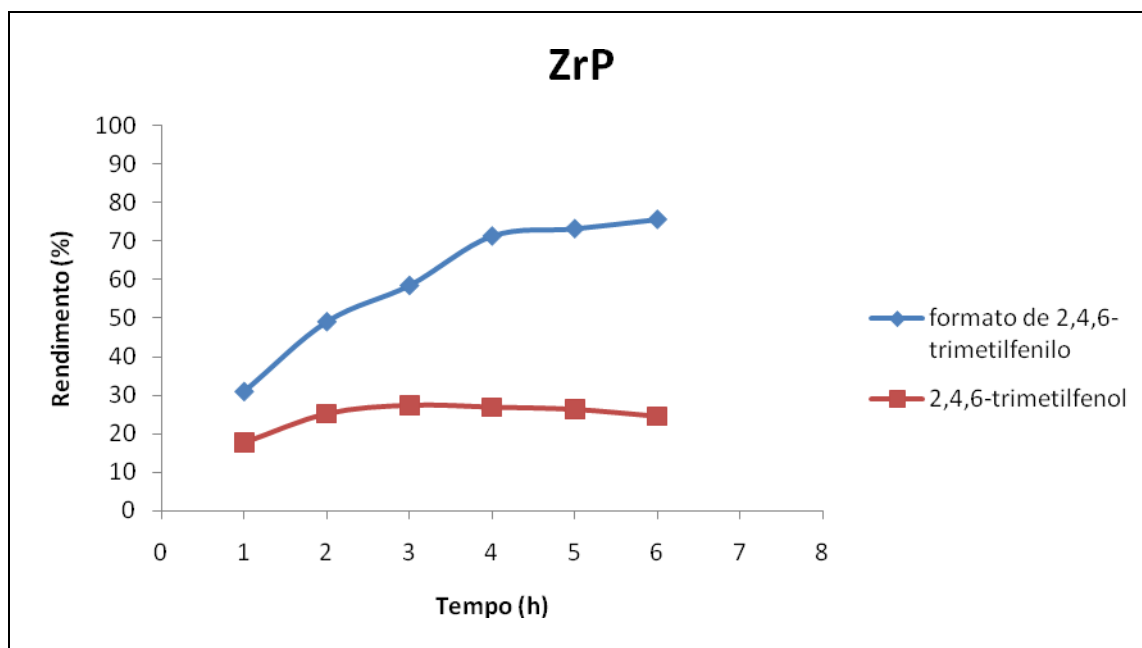


Figura 4.21 Variação do rendimento dos produtos obtidos na reacção de oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído, catalisada pelo ZrP, durante 6 horas.

Relativamente à eficiência dos catalisadores, verificou-se que:

- ✚ todos os catalisadores apresentam selectividade mais elevada relativamente à formação de formato de 2,4,6-trimetilfenilo;
- ✚ relativamente à formação de 2,4,6-trimetilfenol, os catalisadores ZrPNa^+ e ZrPK^+ são os mais selectivos;
- ✚ os catalisadores ZrPPh/OH e ZrP são os menos selectivos relativamente à formação de 2,4,6-trimetilfenol;
- ✚ todos os outros, apresentam selectividades idênticas.

As propriedades dos catalisadores avaliados nas reacções de oxidação efectuadas neste Capítulo já foram apresentadas e discutidas no Capítulo III.

De uma forma geral e relativamente aos resultados das Tabelas 4.1, 4.2, 4.5 e 4.6 verifica-se que com os catalisadores mais básicos (ZrPNa^+ , ZrPK^+ e ZrPSc^{3+}) os principais produtos das reacções efectuadas (*para*-metoxifenol e 2,4,6-trimetilfenol) são obtidos com maior selectividade relativamente aos produtos intermediários correspondentes (formato de *p*-metoxifenilo e formato de 2,4,6-trimetilfenilo).

Capítulo IV

Com os catalisadores mais ácidos (AlCEP, ZrCEP, CrCEP e ZrP) verifica-se um rendimento inferior de *para*-metoxifenol e 2,4,6-trimetilfenol.

Os catalisadores ZrPPh e ZrPPh/OH por possuírem grupos fenilo nas intercamladas poderão criar um ambiente protector relativamente aos produtos intermediários (formato de *p*-metoxifenilo e formato de 2,4,6-trimetilfenilo) dificultando a formação posterior de *para*-metoxifenol e 2,4,6-trimetilfenol.

De uma forma geral, os resultados obtidos nas reacções de oxidação efectuadas com os catalisadores foram superiores aos verificados sem qualquer fosfato ou fosfonato metálico. As condições reaccionais **mais básicas** são as mais adequadas para a síntese dos produtos pretendidos.

No caso das reacções de oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído, no geral, as percentagens de ácido *meta*-metoxibenzóico foram mais elevadas relativamente à reacção efectuada sem catalisador. Os melhores rendimentos foram obtidos com os catalisadores mais básicos e com ZrPPh e ZrPPh/OH.

Capítulo V

Parte experimental

5.1 Reacções de oxidação com H₂O₂ catalisadas por fosfatos e fosfonatos metálicos

5.1.1 Reagentes, solventes e equipamento

Todos os reagentes comerciais utilizados neste trabalho não foram submetidos a qualquer purificação prévia. Usou-se o peróxido de hidrogénio (30% m/m, solução aquosa) da Riedel-de Haën.

Para as separações por cromatografia em coluna utilizou-se sílica gel (Kieselgel 60, da Merck). A cromatografia em camada fina preparativa foi efectuada em placas de vidro, previamente desengorduradas e revestidas com uma camada de sílica 60, da Merck, com uma espessura de 0.5 mm e posteriormente activadas na estufa a 100 °C, durante 8 horas.

A quantificação dos compostos orgânicos voláteis nas reacções de catálise foi realizada por cromatografia gasosa (GC), com detector de ionização de chama (FID), usando um cromatógrafo Varian 3400 e hidrogénio como gás de arrasto (55 cm/s). As análises de cromatografia gasosa com acoplamento a uma unidade de espectrometria de massa (GC-MS) realizaram-se num aparelho Finnigan Trace GC-MS (Thermo Quest CE Instruments), usando hélio como gás de arrasto (35 cm/s). Em ambas as técnicas usaram-se colunas capilares SPB-5 (30m x 0.25mm d.i.; 0.25 µm de espessura de filme).

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram registados num aparelho Bruker Avance 300, a 300.13 e 75.47 MHz, respectivamente. O solvente usado foi o CDCl₃, e o padrão interno o tetrametilsilano (TMS). Os desvios químicos são expressos em δ (ppm) e as constantes de acoplamento (*J*) em Hertz (Hz).

5.1.2 Programas de temperatura do cromatógrafo de gás

Nas tabelas seguintes 5.1 e 5.2 estão descritos os programas de temperatura do cromatógrafo de gás, usados para a análise dos produtos obtidos nas reacções de oxidação efectuadas durante o nosso trabalho.

Capítulo V

Tabela 5.1 Programas de temperatura do cromatógrafo de gás para a análise dos produtos obtidos nas reacções de oxidação de ciclo-hexanona, ciclopentanona e carvona.

	Ciclo-hexanona e ciclopentanona	Carvona
Temperatura inicial da coluna	40 °C	80 °C
Velocidade do aumento de temperatura	15 °C/min	10 °C/min
Temperatura final da coluna	220 °C	220 °C
Temperatura do injector	230 °C	230 °C
Temperatura do detector	230 °C	230 °C

$t_r(\text{ciclo-hexanona}) = 2.8 \text{ min}$; $t_r(\epsilon\text{-caprolactona}) = 5.3 \text{ min}$; $t_r(\text{ácido 6-hidroxi-hexanóico}) = 6.8 \text{ min}$; $t_r(\text{peróxido de diciclo-hexilideno}) = 7.5 \text{ min}$; $t_r(\text{ácido 6-acetoxi-hexanóico}) = 7.7 \text{ min}$; $t_r(\text{ciclopentanona}) = 1.9 \text{ min}$; $t_r(\delta\text{-valerolactona}) = 4.4 \text{ min}$; $t_r(\text{ácido 5-hidroxi-pentanóico}) = 5.9 \text{ min}$; $t_r(\text{peróxido de diciclopentilideno}) = 6.5 \text{ min}$; $t_r(\text{ácido 5-acetoxi-pentanóico}) = 6.9 \text{ min}$; $t_r(\text{carvona}) = 4.6 \text{ min}$; $t_r(1,2\text{-epoxycarvona}) = 5.0 \text{ min}$; $t_r(7,8\text{-epoxycarvona}) = 6.7 \text{ min}$; $t_r(7\text{-acetoxi-8-hidroxi-carvona}) = 11.1 \text{ min}$.

Tabela 5.2 Programas de temperatura do cromatógrafo de gás para a análise dos produtos obtidos nas reacções de oxidação de *para*-metoxibenzaldeído, *meta*-metoxibenzaldeído e 2,4,6-trimetilbenzalaldeído.

	<i>para</i> -metoxibenzaldeído, <i>meta</i> -metoxibenzaldeído e 2,4,6-trimetilbenzalaldeído
Temperatura inicial da coluna	80 °C
Velocidade do aumento de temperatura	10 °C/min
Temperatura final da coluna	220 °C
Temperatura do injector	230 °C
Temperatura do detector	230 °C

$t_r(\text{para-metoxibenzaldeído}) = 4.0 \text{ min}$; $t_r(\text{formato de para-metoxifenilo}) = 3.7 \text{ min}$; $t_r(4\text{-metoxifenol}) = 3.6 \text{ min}$; $t_r(\text{meta-metoxibenzaldeído}) = 4.1 \text{ min}$; $t_r(\text{ácido 3-metoxibenzóico}) = 7.2 \text{ min}$; $t_r(2,4,6\text{-trimetilbenzalaldeído}) = 5.4 \text{ min}$; $t_r(\text{formato de 2,4,6-trimetilfenilo}) = 4.6 \text{ min}$; $t_r(2,4,6\text{-trimetilfenol}) = 4.1 \text{ min}$.

5.1.3 Reacções de oxidação de cetonas cíclicas pelo peróxido de hidrogénio catalisadas por fosfatos e fosfonatos metálicos

Para testar a eficiência dos catalisadores sintetizados (fosfatos e fosfonatos metálicos) procedeu-se à oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas em que os substratos usados foram a ciclo-hexanona, a ciclopentanona e a carvona. Os solventes usados nestas reacções foram o acetonitrilo e o ácido acético glacial. O oxidante usado foi o peróxido de hidrogénio a 30% (H_2O_2). A estequiometria das reacções foi de 1:4 (substrato: H_2O_2). Todas as reacções foram realizadas à temperatura de 45 °C.

5.1.3.1 Oxidação de ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.00g; 8 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de ciclo-hexanona (0.20g; 2 mmoles) em acetonitrilo (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. O produto formado foi identificado por GC/MS.

5.1.3.2 Oxidação de ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.00g; 8 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma suspensão do catalisador (0.10g) em ciclo-hexanona (0.20g; 2 mmoles) e acetonitrilo (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. O produto formado foi identificado por GC.

Capítulo V

Tabela 5.3 Quantidades utilizadas de cada reagente e catalisador na oxidação da ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos.

Catalisador	Ciclo-hexanona (g)	H ₂ O ₂ (g)	Catalisador (g)	CH ₃ CN (mL)
Branco	0.2070	1.0170	----	4
ZrCEP	0.1960	1.0136	0.1079	4
AlCEP	0.2116	0.9695	0.0957	4
CrCEP	0.2215	0.9981	0.0981	4
ZrPNa ⁺	0.2098	1.0003	0.0954	4
ZrPK ⁺	0.2214	0.9889	0.0971	4
ZrPPh	0.2006	0.9908	0.0965	4
ZrPPh/OH	0.2195	0.9871	0.1023	4
ZrP	0.2062	0.9905	0.0980	4

5.1.3.3 Oxidação de ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.00g; 8 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de ciclo-hexanona (0.20g; 2 mmoles) em ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por GC/MS.

5.1.3.4 Oxidação de ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.00g; 8 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma suspensão do catalisador (0.10g) em ciclo-hexanona (0.20g; 2 mmoles) e ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por GC/MS.

Capítulo V

Tabela 5.4 Quantidades utilizadas de cada reagente e catalisador na oxidação da ciclo-hexanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos.

Catalisador	Ciclo-hexanona (g)	H ₂ O ₂ (g)	Catalisador (g)	AcOH (mL)
Branco	0.2319	0.9689	----	4
ZrCEP	0.2209	0.9957	0.1008	4
AlCEP	0.2003	0.9864	0.1003	4
CrCEP	0.2032	0.9678	0.0966	4
ZrPNa ⁺	0.1983	1.0328	0.0968	4
ZrPK ⁺	0.1962	0.9980	0.0961	4
ZrPPh	0.2037	1.0072	0.1003	4
ZrPPh/OH	0.2062	0.9798	0.0975	4
ZrP	0.2096	0.9975	0.0997	4
ZrPSc ³⁺	0.2136	1.0123	0.0960	4

5.1.3.5 Oxidação de ciclo-hexanona com ácido *meta*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA)

Esta reacção foi realizada na proporção de 1:1.2 (ciclo-hexanona : ácido *meta*-cloroperbenzóico).

A ciclo-hexanona (1.00 mL; 9.65 mmoles) foi agitada juntamente com ácido *m*-cloroperbenzóico (1.39 g; 8.04 mmoles) em acetonitrilo (5 mL) à temperatura ambiente. A reacção foi analisada por GC, hora a hora, durante 6 horas. Por espectrometria de massa os produtos da reacção foram identificados como sendo ϵ -caprolactona e ácido *m*-clorobenzóico.

Tabela 5.5 Quantidades utilizadas de cada reagente na oxidação da ciclo-hexanona com ácido *meta*-cloroperbenzóico, na proporção de 1:1.2, em acetonitrilo.

Ciclo-hexanona (mL)	Ácido <i>meta</i> -cloroperbenzóico (g)	CH ₃ CN (mL)
1	1.3947	5

5.1.3.6 Oxidação de ϵ -caprolactona com peróxido de hidrogénio a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.88g; 7.00 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de ϵ -caprolactona (0.20g; 1.75mmoles) em acetonitrilo (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Não se verificou a formação de quaisquer produtos.

Tabela 5.6 Quantidades utilizadas de cada reagente na oxidação da ϵ -caprolactona com H_2O_2 , na proporção de 1:4, em acetonitrilo.

ϵ -caprolactona (g)	H_2O_2 (g)	CH_3CN (mL)
0.2037	0.8809	4

5.1.3.7 Oxidação de ϵ -caprolactona com peróxido de hidrogénio a 45 °C, usando o ácido acético como solvente

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.88g; 7.00 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de ϵ -caprolactona (0.20g; 1.75mmoles) em ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por GC/MS.

Tabela 5.7 Quantidades utilizadas de cada reagente na oxidação da ϵ -caprolactona com H_2O_2 , na proporção de 1:4, em ácido acético glacial.

ϵ -caprolactona (g)	H_2O_2 (g)	AcOH (mL)
0.1969	0.8824	4

5.1.3.8 Reacção de ϵ -caprolactona com água em meio ácido, à temperatura ambiente

Adicionou-se a 1 mL de ϵ -caprolactona, 5 mL de água destilada e algumas gotas de ácido clorídrico (HCl) até o pH ficar entre 2 e 4. A reacção foi mantida em agitação à temperatura ambiente, durante 24 horas, e, posteriormente analisada por GC. O produto formado foi identificado por GC/MS.

Adicionou-se a 1 mL de ϵ -caprolactona, 5 mL de água destilada e algumas gotas de ácido acético glacial até o pH ficar entre 2 e 4. A reacção foi mantida em agitação à temperatura ambiente, durante 24 horas, e, posteriormente analisada por GC. Os produtos formados foram identificados por GC/MS.

Identificação de ϵ -caprolactona – MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 114 (13%), 84 (42%), 55 (100%), 42 (92%), 41 (47%).

Identificação de ácido 6-hidroxi-hexanóico – MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 87 (11%), 73 (44%), 60 (100%), 55 (7,5%), 45 (7,7%).

Identificação de ácido 6-acetoxi-hexanóico – MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 114 (57%), 113 (32%), 73 (52%), 68 (51%), 60 (46%), 55 (69%), 43 (100%).

Identificação de peróxido de diciclo-hexilideno – MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 114 (20%), 96 (15%), 73 (30%), 68 (34%), 43 (100%).

5.1.3.9 Oxidação de ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.21g; 9.60 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de ciclopentanona (0.20g; 2.38 mmoles) em acetonitrilo (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura

Capítulo V

reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Não se verificou a formação de quaisquer produtos.

5.1.3.10 Oxidação de ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.21g; 9.60 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma suspensão do catalisador (0.10g) em ciclopentanona (0.20g; 2.38 mmoles) e acetonitrilo (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Não se verificou a formação de quaisquer produtos.

Tabela 5.8 Quantidades utilizadas de cada reagente e catalisador na oxidação da ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos.

Catalisador	Ciclopentanona (g)	H ₂ O ₂ (g)	Catalisador (g)	CH ₃ CN (mL)
Branco	0.2008	1.2125	----	4
ZrCEP	0.2110	1.2162	0.0978	4
AlCEP	0.2048	1.2155	0.0982	4
CrCEP	0.1996	1.2137	0.0952	4
ZrPNa ⁺	0.2060	1.2166	0.0975	4
ZrPK ⁺	0.2041	1.2209	0.1024	4
ZrPPh	0.1964	1.2208	0.0998	4
ZrPPh/OH	0.1951	1.2167	0.0997	4
ZrP	0.1952	1.2170	0.1052	4

5.1.3.11 Oxidação de ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.21g; 9.60 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de ciclopentanona (0.20g; 2.38 mmoles) em ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu

Capítulo V

os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por GC/MS.

5.1.3.12 Oxidação de ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.21g; 9.60 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma suspensão de ZrCEP (0.10g) em ciclopentanona (0.20g; 2.38 mmoles) e ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por GC/MS.

Tabela 5.9 Quantidades utilizadas de cada reagente e catalisador na oxidação da ciclopentanona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos.

Catalisador	Ciclopentanona (g)	H ₂ O ₂ (g)	Catalisador (g)	AcOH (mL)
Branco	0.2023	1.2132	----	4
ZrCEP	0.2102	1.2092	0.1025	4
AlCEP	0.2077	1.2089	1.0890	4
CrCEP	0.2021	1.2177	0.0999	4
ZrPNa ⁺	0.2022	1.2123	0.0990	4
ZrPK ⁺	0.2006	1.2217	0.0950	4
ZrPPh	0.2076	1.2070	0.1085	4
ZrPPh/OH	0.1989	1.2145	0.1085	4
ZrP	0.2052	1.2116	0.1116	4
ZrPSc ³⁺	0.1998	1.2121	0.0959	4

5.1.3.13 Oxidação de δ-valerolactona com peróxido de hidrogénio a 45 °C, usando o acetonitrilo como solvente

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.01g; 8.00 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de δ-valerolactona

Capítulo V

(0.20g; 2.00 mmoles) em acetonitrilo (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora em hora, até completar 6 horas de reacção, e, foi deixada a reagir durante 24 horas e novamente analisada por GC. Não se verificou a formação de quaisquer produtos.

Tabela 5.10 Quantidades utilizadas de cada reagente na oxidação da δ -valerolactona com H_2O_2 , na proporção de 1:4, em acetonitrilo.

δ -valerolactona (g)	H_2O_2 (g)	CH_3CN (mL)
0.2104	1.0127	4

5.1.3.14 Oxidação de δ -valerolactona com peróxido de hidrogénio a 45 °C, usando o ácido acético como solvente

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (1.01g; 8.00 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de δ -valerolactona (0.20g; 2.00 mmoles) em ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora em hora, até completar 6 horas de reacção, e, foi deixada a reagir durante 24 horas e novamente analisada por GC. Os produtos formados foram identificados por espectrometria de massa.

Tabela 5.11 Quantidades utilizadas de cada reagente na oxidação da δ -valerolactona com H_2O_2 , na proporção de 1:4, em ácido acético glacial.

δ -valerolactona (g)	H_2O_2 (g)	AcOH (mL)
0.1985	1.0182	4

5.1.3.15 Reacção de δ -valerolactona com água em meio ácido, à temperatura ambiente

Adicionou-se a 1 mL de δ -valerolactona, 5 mL de água destilada e algumas gotas de ácido clorídrico (HCl) até o pH ficar entre 2 e 4. A reacção foi mantida em agitação à

Capítulo V

temperatura ambiente, durante 24 horas, e, posteriormente analisada por GC. O produto formado foi identificado por espectrometria de massa.

Adicionou-se a 1 mL de δ -valerolactona, 5 mL de água destilada e algumas gotas de ácido acético glacial até o pH ficar entre 2 e 4. A reacção foi mantida em agitação à temperatura ambiente, durante 24 horas, e, posteriormente analisada por GC. Os produtos formados foram identificados por espectrometria de massa.

Identificação de δ -valerolactona – MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 100 (28%), 56 (56%), 55 (29%), 42 (100%), 41 (65%), 28 (45%) .

Identificação de ácido 5-hidroxipentanóico – MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 73 (11%), 59 (44%), 46 (100%), 41 (7,5%), 31 (7,7%).

Identificação de ácido 5-acetoxipentanóico – MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 100 (57%), 99 (45%), 70 (27%), 55 (53%), 54 (25%), 43 (100%), 42 (30%), 41 (29%).

Identificação de peróxido de diciclo-pentilideno – MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 100 (37%), 82 (5%), 70 (16%), 55 (19%), 43 (100%).

5.1.3.16 Oxidação de carvona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.67g; 5.32 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de carvona (0.20g; 1.33 mmoles) em ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por GC/MS, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C e estão de acordo com os resultados descritos na literatura [51].

5.1.3.17 Oxidação de carvona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.67g; 5.32 mmol; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma suspensão do catalisador (0.10g) em carvona (0.20g; 1.33 mmol) e ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por GC/MS, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C e estão de acordo com os resultados descritos na literatura [51].

Tabela 5.12 Quantidades utilizadas de cada reagente e catalisador na oxidação de carvona com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos.

Catalisador	Carvona (g)	H ₂ O ₂ (g)	Catalisador (g)	AcOH (mL)
Branco	0.2022	0.6661	----	4
ZrCEP	0.2023	0.6794	0.1014	4
AlCEP	0.2039	0.6785	0.1024	4
CrCEP	0.1994	0.6689	0.1009	4
ZrPNa ⁺	0.2041	0.6680	0.1041	4
ZrPK ⁺	0.2024	0.6733	0.0996	4
ZrPPh	0.2045	0.6674	0.1023	4
ZrPPh/OH	0.2034	0.6717	0.1026	4
ZrP	0.2047	0.6796	0.1023	4

5.1.3.18 Oxidação de carvona com ácido *meta*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA)

Esta reacção foi realizada na proporção de 1:2 (carvona : ácido *meta*-cloroperbenzóico).

A carvona (1.00 mL; 6.29 mmol) foi agitada juntamente com ácido *meta*-cloroperbenzóico (2.17 g; 12.6 mmol) em acetonitrilo (5 mL) à temperatura ambiente. A reacção foi analisada por CG, hora a hora, durante 6 horas. O produto formado foi

Capítulo V

identificado por GC/MS, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C e está de acordo com os resultados descritos na literatura [51].

Tabela 5.13 Quantidades utilizadas de cada reagente na oxidação da carvona com ácido *meta*-cloroperbenzóico, na proporção de 1:2, em acetonitrilo.

Carvona (mL)	Ácido <i>meta</i> -cloroperbenzóico (g)	CH_3CN (mL)
1	2.1758	5

5.1.3.19 Epoxidação de carvona com H_2O_2 em meio básico

Foi preparada uma solução de R-(-)-carvona (0.72 g, 4.8 mmol) em metanol (8 mL). A mistura foi arrefecida até atingir 0 °C e foi-lhe adicionada uma solução aquosa de H_2O_2 a 30 % (1.5 mL). À mistura anterior foi adicionada uma solução aquosa de NaOH (6 N, 1 mL), gota a gota, durante um período de 1-2 minutos, com agitação. A mistura foi mantida sob agitação a 0 °C, durante 15 minutos, e em seguida, à temperatura ambiente, durante 20 minutos. A reacção foi analisada por GC, até estar completa. O produto formado foi identificado por GC/MS, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C e está de acordo com os resultados descritos na literatura [51].

Identificação de 1,2-epoxycarvona – ^1H RMN, δ 1.41 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.91 (dd, 1H, J = 14.8, 11.1), 2.03 (dd, 1H, J = 17.6, 11.5 Hz), 2.38 (d – *distorcido*, 1H, J = 14.8 Hz), 2.59 (dd, 1H, J = 17.6, 4.6 Hz), 2.77 – 2.67 (m, 1H), 3.46 (d, 1H, J = 2.9 Hz), 4.72 (s, 1H), 4.79 (s, 1H). ^{13}C RMN, δ 15.2, 20.5, 28.6, 35.0, 41.7, 58.7, 61.3, 110.4, 146.3, 205.4. IV, 3063, 2978, 2935, 1709, 1646, 1440, 1378, 1120, 1051, 892, 815 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 123 (10%), 109 (5%), 95 (10%), 85 (14%), 67 (34%), 53 (22%), 43 (100%).

Identificação de 7,8-epoxycarvona – ^1H RMN, δ *1.32/1.33 (s, 3H), 1.77-1.78 (m, 3H), 2.18-2.61 (m, 6H), *2.68/2.72 (d, 1H, J = 4.5 Hz), 6.73-6.76 (m, 1H). ^{13}C RMN, δ 15.6, *18.3/19.0, #39.9/40.3/40.7/41.3, *52.4/52.9, *57.8/57.9, 135.6, *143.9/144.1, 198.8. IV, 3053, 2980, 2924, 1675, 1451, 1435, 1384, 1366, 1108, 904, 736 cm^{-1} . MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 167 (%), 149 (%), 123 (14%), 109 (53%), 91 (41%), 79 (55%), 67 (26%), 53 (62%), 39 (100%).

* Os sinais aparecem em pares devido à formação de diastereoisómeros.

Dois pares de sinais sobrepostos devidos aos diastereoisómeros.

5.1.4 Reacções de oxidação de aldeídos pelo peróxido de hidrogénio catalisadas por fosfatos e fosfonatos metálicos

Para testar a eficiência dos catalisadores sintetizados (fosfatos e fosfonatos metálicos) procedeu-se à oxidação de Baeyer-Villiger de aldeídos aromáticos em que os substratos usados foram a o *para*-metoxibenzaldeído, o *meta*-metoxibenzaldeído e o 2,4,6-trimetilbenzaldeído . O solvente usado nestas reacções foi o ácido acético glacial. O oxidante usado foi o peróxido de hidrogénio a 30% (H₂O₂). A estequiometria das reacções foi de 1:4 (substrato: H₂O₂). Todas as reacções foram realizadas à temperatura de 45 °C.

5.1.4.1 Oxidação de *para*-metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.74g; 5.88 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de *para*-metoxibenzaldeído (0.20g; 1.47 mmoles) em ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por espectrometria de massa.

5.1.4.2 Oxidação de *para*-metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.74g; 5.88 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma suspensão do catalisador (0.10g) em *para*-metoxibenzaldeído (0.20g; 1.47 mmoles) e ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora em hora, até completar 6 horas de reacção, e, foi deixada a reagir durante 24 horas e novamente analisada por GC. Os produtos formados foram identificados por espectrometria de massa.

Capítulo V

Tabela 5.14 Quantidades utilizadas de cada reagente e catalisador na oxidação de *para*-metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos.

Catalisador	<i>para</i> -metoxibenzaldeído (g)	H ₂ O ₂ (g)	Catalisador (g)	AcOH (mL)
Branco	0.2037	0.7398	----	4
ZrCEP	0.2105	0.7476	0.1002	4
AlCEP	0.2225	0.7406	0.1051	4
CrCEP	0.2061	0.7462	0.0980	4
ZrPNa ⁺	0.2022	0.7428	0.1002	4
ZrPK ⁺	0.2106	0.7426	0.1040	4
ZrPPh	0.2008	0.7371	0.1037	4
ZrPPh/OH	0.2067	0.7457	0.1149	4
ZrP	0.1982	0.7433	0.1018	4
ZrPSc ³⁺	0.1999	0.7397	0.1003	4

Identificação de *para*-metoxifenol - MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 124 (75%), 109 (100%), 81 (70%), 65 (10%), 53 (30%), 39 (10%).

Identificação de *formato* de *para*-metoxifenilo - MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 152 (27%), 124 (87%), 108 (100%), 81 (39%), 53 (12%).

5.1.4.3 Oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.74g; 5.88 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de *meta*-metoxibenzaldeído (0.20g; 1.47 mmoles) em ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. O produto formado foi identificado por espectrometria de massa.

Capítulo V

5.1.4.4 Oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.74g; 5.88 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma suspensão do catalisador (0.10g) em *meta*-metoxibenzaldeído (0.20g; 1.47 mmoles) e ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. O produto formado foi identificado por espectrometria de massa.

Tabela 5.15 Quantidades utilizadas de cada reagente e catalisador na oxidação de *meta*-metoxibenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos.

Catalisador	<i>meta</i> -metoxibenzaldeído (g)	H ₂ O ₂ (g)	Catalisador (g)	AcOH (mL)
Branco	0.2046	0.7376	----	4
ZrCEP	0.1986	0.7403	0.1004	4
AlCEP	0.1999	0.7453	0.1067	4
CrCEP	0.2030	0.7406	0.0962	4
ZrPNa ⁺	0.2043	0.7472	0.0989	4
ZrPK ⁺	0.2050	0.7384	0.1025	4
ZrPPh	0.2152	0.7420	0.1105	4
ZrPPh/OH	0.2009	0.7420	0.1082	4
ZrP	0.1986	0.7373	0.0989	4
ZrPSc ³⁺	0.2031	0.7408	0.1011	4

Identificação de ácido *meta*-metoxibenzóico - MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 152 (100%), 135 (50%), 107 (16%), 77 (15%), 63 (13%).

5.1.4.5 Oxidação de 2,4,6-trimetilbenzalaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na ausência de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.68g; 5.40 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma solução de 2,4,6-

Capítulo V

trimetilbenzaldeído (0.20g; 1.35 mmoles) em ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por espectrometria de massa.

5.1.4.6 Oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos

Uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio (0.68g; 540 mmoles; 30% w/v) foi adicionada lentamente, com uma bomba peristáltica, a uma suspensão do catalisador (0.10g) em 2,4,6-trimetilbenzaldeído (0.20g; 1.35 mmoles) e ácido acético glacial (4.0 mL) com agitação, quando esta atingiu os 45°C. A reacção foi analisada por GC de hora a hora, até completar 6 horas de reacção. A mistura reactiva foi novamente analisada por GC após 24 horas de reacção. Os produtos formados foram identificados por espectrometria de massa.

Tabela 5.16 Quantidades utilizadas de cada reagente e catalisador na oxidação de 2,4,6-trimetilbenzaldeído com peróxido de hidrogénio, a 45 °C, usando o ácido acético como solvente na presença de fosfatos e fosfonatos metálicos.

Catalisador	2,4,6-trimetilbenzaldeído (g)	H ₂ O ₂ (g)	Catalisador (g)	AcOH (mL)
Branco	0.1975	0.6836	----	4
ZrCEP	0.2039	0.6781	0.1075	4
AlCEP	0.2025	0.6763	0.1016	4
CrCEP	0.1995	0.6772	0.1025	4
ZrPNa ⁺	0.1998	0.6823	0.1028	4
ZrPK ⁺	0.1993	0.6780	0.1012	4
ZrPPh	0.2012	0.6762	0.1000	4
ZrPPh/OH	0.2041	0.6826	0.0995	4
ZrP	0.2016	0.6823	0.1122	4

Identificação de 2,4,6-trimetilfenol - MS (EI) m/z (intensidade relativa %), 136 (100%), 121 (93%), 91 (29%), 77 (13%), 65 (10%).

Capítulo V

Identificação de formato de 2,4,6-trimetilfenilo - MS (EI) m/z (intensidade relativa %),
164 (78%), 136 (89%), 120 (100%), 91 (39%), 77 (22%), 65 (14%).

Bibliografia

1. M. Curini, O. Rosati, U. Constantino, *Curr. Org. Chem.* 8 (2004) 591-606
2. K. Maeda, *Micropor. Mesopor. Mat.* 73 (2004) 47-55.
3. M. M. Gomez-Alcántara, A. Cabeza, M. A. G. Aranda, A. Guagliardi, J. G. Mao, A. Clearfield, *Solide State Sci.* 6 (2004) 479-487.
4. M. M. Gomez-Alcántara, M. A. G. Aranda, P. Olivera-Pastor, P. Beran, J. L. García-Muñoz, A. Cabeza, *Dalton T.* (2006) 577-585.
5. D. A. Burwell, M. E. Thompson, *Chem. Matter.* 3 (1991) 730-737.
6. B. Bujoli, S. M. Lane, G. Nonglaton, M. Pipelier, J. Léger, D. R. Talham, C. Tellier, *Chem.-Eur. J.* 11 (2005) 1980-1988.
7. A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid St. M.* 1 (1996) 268-278.
8. A. Anillo, A. Altomare, A. G. G. Moliterni, E. M. Bauer, C. Bellitto, M. Colapietro, G. Portalone, G. Righini, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 306-313.
9. P. Jiang, B. Pan, B. Pan, W. Zhang, Q. Zhang, *Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 322 (2008) 108-112.
10. G. Alberti, M. Casciola, U. Constantino, R. Vivani, *Adv. Mater.* 8 (4) (1996) 291-303.
11. Graça M. S. R. O. Rocha, “Fosfatos metálicos tetravalentes e metaloporfirinas: síntese e aplicações como catalisadores em transformações oxidativas de compostos aromáticos”, Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, 1996.
12. V. S. O. Ruiz, C. Airoidi, *Termochim. Acta* 420 (2004) 73-78.
13. G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics* 97 (1997) 177-186.
14. S. Shi, J. Zhou, R. Zong, J. Ye, *J. Lumin.* 122-123 (2007) 218-220.
15. G. Alberti, R. Vivani, F. Marmottini, *J. Porus Mat.* 5 (1998) 205-220.
16. A. Hayashi, Y. Fugimoto, Y. Ogawa, H. Nakayama, M. Tsuhako, *J. Colloid Interf. Sci.* 283 (2005) 57-63.
17. L. H. Ngo, W. Lin, *Top. Catal.*, 34 (1-4) (2005) 85-92.
18. Y. Ji, X. Ma, X. Wu, N. Wang, Q. Wang, X. Zhou, *Catal. Lett.* 118 (3-4) (2007) 187-194.
19. G. Alberti, F. Cherubini, R. Palombari, *Sensor. Actuator. B* 24-25 (1995) 270-272.
20. I. Matsubara, *AIST Today Int. Ed.* (10) (2003).

Bibliografia

21. M. Bubenik, R. Rej., N. Nguyen-Ba, G. Attardo, F. Ouellet, L. Chan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 12 (2002) 3063-3066.
22. V. Jagannadham, A. Bhambhani, C. V. Kumar, *Micropor. Mesopor. Mat.* 88 (2006) 275-282.
23. A. Chaudhari, C. V. Kumar, *Micropor. Mesopor. Mat.* 77 (2005) 175-187.
24. A. Bhambhani, C. V. Kumar, *Micropor. Mesopor. Mat.* 110 (2008) 517-527.
25. I. L. Mattos, K. A. Shiraishi, A. D. Braz, J. R. Fernandes, *Quim. Nova* 26 (3) (2003) 373-380.
26. A. Marsella, S. Agapakis, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* 11 (1992) 3578-3587.
27. <http://en.wikipedia.org/wiki/Guaiacol>
28. J. Bartoli, V. Mouries-Mansuy, K. Le Barch-Ozette, M. Palacio, P. Battioni, D. Mansuy, *Chem. Commun.* 10 (2000) 827-828.
29. J. F. Bartoli, F. Lambert, I. Morgenstern-Badarau, P. Battioni, D. Mansuy, *C. R. Chimie* 5 (2002) 263-266.
30. V. Baland, D. Mathieu, N. Pons-Y-Moll, J. F. Bartoli, F. Banse, P. Battioni, J. J. Girerd, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 215 (2004) 81-87.
31. A. Aguiar, A. Ferraz, D. Contreras, J. Rodríguez, *Quim. Nova* 30 (3) (2007) 623-628.
32. M. B. Dines, P. M. Digiacomo, *Inorg. Chem.* 20 (1) (1981) 92-97.
33. P. J. C. Pires, Ph.D. Thesis, University of Liverpool, Liverpool, 1995.
34. D. Fildes, V. Caignaert, D. Villemin, P. Jaffrès, *Green Chem.* 3 (2001) 52.
35. B. F. Hemming, Ph.D. Thesis, University of Liverpool, Liverpool, 1999.
36. A. Clearfield, J. Don Wang, Y. Tian, E. Stein, C. Bhardwaj, *J. Sol. State Chem.* 117 (1995) 275.
37. J. A. Stynes, A. Clearfield, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 117.
38. J. Fischer, W. F. Holderich, *Appl. Catal. A-Gen.* 180 (1999) 435-443.
39. C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Tetrahedron* 64 (2008) 2011-2026.
40. R. Llamas, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Appl. Catal. B- Environ.* 72 (2007) 18-25.
41. R. Llamas, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Tetrahedron* 63 (2007) 1435-1439.

Bibliografia

42. <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/baeyer-villiger-oxidation.shtml>
43. C. Li, J. Wang, Z. Yang, Z. Hu, Z. Lei, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1202-1208.
44. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>
45. M. Lenarda, M. D. Ros, M. Casagrande, L. Storaro, R. Ganzerla, *Inorg. Chim. Acta* 349 (2003) 195-202.
46. <http://www.webmineral.com/data/Hydrotalcite.shtml>
47. N. Bejoy, *Resson.* (2001) 57-61
48. M. J. Werf, A. M. Boot, *Microbiology+* 146 (2000) 1129- 1141.
49. Z. Lei, G. Ma, L. Wei, Q. Yang, B. Su, *Catal. Lett.* (2008).
50. M. A. Uguina, J. A. Delgado, A. Rodríguez, J. Carretero, D. Gómez-Díaz, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 256 (2006) 208-215.
51. K. K. W. Mak, Y. M. Lai, Y. H. Siu, *J. Chem. Educ.* 83 No. 7 (2006) 1058-1061.
52. A. Corma, V. Fornés, S. Iborra, M. Mifsud, M. Renz, *J. Catal.* 221 (2004) 67-76
53. X. Sun, Z. M. A. Judeh, B. F. Ali, S. F. Alshahateet, *Catal. Today* 131 (2008) 423-426